



**Universidade de Aveiro** Departamento de Física  
2013

**Ana Rita  
Bento Montes**

**Tecnologia laser na decoração a ouro de peças de  
vidro cristal**



Ana Rita  
Bento Montes

## Tecnologia laser na decoração a ouro de peças de vidro cristal

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Dr.<sup>a</sup> Florinda Mendes da Costa Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Dr.<sup>a</sup> Maria do Rosário Pimenta Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



GOVERNO DE  
PORTUGAL

**FCT**

Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional



QUADRO  
DE REFERÊNCIA  
ESTRATÉGICO  
NACIONAL  
PORTUGAL 2007-2013



**COMPETE**

PROGRAMA OPERACIONAL FACTORES DE COMPETITIVIDADE

À memória de Vitoriano Neto Bento

## **o júri**

Presidente

Prof.<sup>o</sup> Doutor João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso  
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Olinda Maria Quelhas Fernandes Conde  
Professora Associada da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Florinda Mendes da Costa  
Professor Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Co-Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Rosário Pimenta Correia  
Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Este trabalho envolveu muitas pessoas durante toda a sua realização e queria aproveitar este espaço para agradecer a todos os envolvidos.

- Em primeiro lugar agradeço às professoras Florinda Costa e Maria do Rosário Correia pelo incansável apoio sem o qual não teria sido possível este trabalho.
- Ao professor Augusto Lopes, à Joana Guimarães e ao Artur Sarabando pelo apoio e disponibilidade constantes.
- Ao António Fernandes, Nuno Ferreira, Tiago Holz, Ricardo Carvalho e Nuno Santos, por toda a ajuda mais que preciosa na construção de todo o sistema laser e alinhamentos.
- À Mariana pelas longas horas de trabalho juntas.
- Ao João, à minha mãe e aos meus irmãos pelas palavras.
- Ao Carlos, à Ana e ao Gregório pela boa disposição quando mais foi preciso.
- A todo um conjunto de pessoas que me ajudou com os meios técnicos.

A todos eles um muito obrigada!

## **palavras-chave**

tratamento térmico a laser, ouro, vidro cristal, refletância, coordenadas de cor

## **resumo**

Este trabalho está inserido num projeto em parceria com a empresa Atlantis®, e pretende encontrar uma solução técnica para dourar as peças de vidro cristal em alternativa à solução convencional por tratamento em forno. A técnica desenvolvida neste trabalho baseia-se num sistema de tratamento térmico a laser (CO<sub>2</sub>) com cabeça galvanométrica, a qual faz o varrimento do feixe na camada de tinta pintada sobre o vidro cristal.

O substrato de vidro cristal foi caracterizado por espectroscopia de Raman e de UV/Vis e por ângulo de contacto. O estudo da tinta de ouro fez-se recorrendo à análise termogravimétrica (TGA) e à microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energia (SEM-EDS). A camada de ouro final foi estudada por espectroscopia de foto-eletrões de raios-X (XPS) e por teste de adesão.

Nesta investigação foi desenvolvido um sistema de tratamento superficial recorrendo à tecnologia laser e explorados os parâmetros de processamento: potência do laser e tempo de exposição. A otimização do processo exigiu a introdução de um pré-aquecimento das amostras, o que obrigou a um estudo do efeito da temperatura e do tempo de pré-aquecimento. A interação do laser com a tinta foi explorada em duas abordagens: varrimento do feixe sobre amostra fixa e amostra em movimento. A caracterização das amostras foi feita através de ensaios de refletância, que permitiram calcular as coordenadas de cor e a sua comparação com as amostras tratadas na fábrica pelo processo convencional. A discrepância entre as amostras preparadas e as de referência obrigaram a adotar um método híbrido de tratamento a laser seguido de forno. Esta metodologia conduziu aos melhores resultados, tendo-se conseguido obter amostras com espectros de refletância e coordenadas de cor muito próximos das amostras originais.

**keywords**

Laser thermal treatment, gold, crystal glass, reflectance, colour coordinates

**abstract**

The present work is part of a project in a partnership with the Atlantis® aiming a technical solution in alternative to the conventional furnace method to gild crystal glass pieces. The approach adopted in this work is based on laser treatment (CO<sub>2</sub>) with galvanometer head.

The gold ink layer on crystal glass is scanned by the laser beam. The crystal glass substrate was characterized by Raman and UV/Vis spectroscopies and by contact angle. The gold ink was analysed by the thermogravimetric technique (TGA) and by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The final gold layer was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by adhesion test.

On this work a surface treatment using laser technology was developed and the laser power and exposure time process parameters were investigated.

The optimization process required a sample pre-heating stage. The effect of temperature and time of preheating were evaluated. The laser interaction with the ink was explored in two approaches: a scanning laser beam on a fixed sample and on a moving sample.

By reflectance measurements, the colour coordinates were estimated and compared with the reference sample obtained by the conventional process. The discrepancy between the laser treated samples and the reference imposed the adoption of a hybrid treatment method: laser plus furnace. This methodology led to better results, with reflectance spectra and colour coordinates closest to the original samples.

# Índice

Lista de acrónimos .....	i
Lista de figuras .....	iii
Lista de tabelas .....	v
Introdução .....	1
Apresentação do problema e motivação .....	1
Estrutura do documento .....	2
Capítulo 1 – Introdução teórica .....	3
1.1 Interação da radiação eletromagnética com metais .....	3
1.2 Absorção de Fresnel .....	4
1.3 Absorção em metais .....	5
1.3.1 Transições inter- e intra- bandas .....	5
1.3.2 Modelo de Drude .....	6
1.3.3 Rugosidade da superfície .....	7
1.3.4 Camadas de óxidos .....	7
1.3.5 Impurezas e defeitos .....	9
1.4 Organometálicos .....	9
Capítulo 2 – Caracterização do vidro cristal .....	11
2.1 Identificação das amostras .....	11
2.2 Substrato de vidro cristal .....	11
2.3 Espectroscopia de Raman .....	12
2.4 Ângulo de contacto .....	15
2.5 Espectroscopia de UV/Vis .....	17
Capítulo 3- Caracterização da tinta e da camada de ouro final .....	19
3.1 Constituintes da tinta de ouro .....	19
3.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	20
3.4 Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia dispersão de energias (SEM-EDS) .....	22
3.5 Espectroscopia de foto-eletrões de raios-X (XPS) .....	23
3.6 Teste de adesão .....	24
Capítulo 4 – Processo de douramento a laser .....	27
4.1 Montagem experimental .....	27
4.2 Douramento a laser .....	29
4.2.1 Introdução de pré-aquecimento .....	34
4.2.2 Tempo de aquecimento .....	34
4.2.3 Temperatura de aquecimento .....	36
4.2.4 Varrimento sobre amostra móvel .....	38
4.2.5 Tratamento a laser e forno .....	39
Conclusões .....	43
Referências .....	44





# Lista de acrónimos

CIE - *Commission Internationale de l'Éclairage*

DTG - *Differential Thermogravimetric*

EDS - *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*

ITT-*Interband Transition Threshold*

LFZ - *Laser Floating Zone*

Nd:YAG - *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*

Nd:YLF - *Neodymium-doped Yttrium lithium fluoride*

RGB - *Red, Green, Blue*

SEM - *Scanning Electron Microscopy*

SHG - *Second Harmonic Generator*

TGA - *Thermogravimetric Analyse*

UV/Vis - *Ultra violete / Visible*

XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*



# Lista de figuras

Figura 1 - Garrafa Rome fabricada pela Atlantis®.....	1
Figura 2 – Região espectral de operação de diversos lasers. ....	3
Figura 3 - Profundidade de penetração em função do comprimento de onda para vários materiais. Adaptado de [2]. ....	4
Figura 4 – Dependência da absorção com a temperatura em alguns metais sobre a incidência de um laser de CO <sub>2</sub> . Adaptado de [1]. ....	6
Figura 5 – Representação esquemática de uma camada metálica com uma camada de óxido depositada na superfície. Adaptado de [1]. ....	8
Figura 6 – Mercaptídeo primário de ouro.....	10
Figura 7 – Processo de formação de um filme de ouro. Adaptado de [16].....	10
Figura 8 – Imagens dos 6 tipos de amostras disponibilizadas pela Atlantis®.....	11
Figura 9 – Estrutura típica de um vidro. Adaptado de [21]. ....	12
Figura 10 - Esquema das transições energéticas referentes às dispersões de Rayleigh e de Raman. ....	13
Figura 11 - Espectros de Raman medidos à temperatura ambiente em diferentes pontos de uma amostra de vidro cristal.....	14
Figura 12 - Esquema de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida com representação do ângulo de contacto, $\theta$ .....	15
Figura 13 - a) Equipamento de medição de ângulo de contacto; b) imagem da gota sobre um substrato e o ajuste feito pelo <i>software</i> para calcular o valor do ângulo de contacto. ....	16
Figura 14 - Ângulo de contacto da tinta sobre o vidro cristal (amostra 6). ....	16
Figura 15 – Representação esquemática da refletância difusa com esfera integradora. Adaptado de [27].....	17
Figura 16 - Espectros de refletância de duas amostras de vidro cristal.....	18
Figura 17 - a) Curva termogravimétrica; b) curva derivada e c) ajuste à curva derivada. ....	21
Figura 18 - Espectro de EDS da tinta de ouro com a identificação dos elementos relativos. ....	22
Figura 19 – Perfil de percentagem de átomos ao longo da espessura da camada de ouro.....	23
Figura 20 - a)-Esquema do periscópio. 1- suporte de espelho a 45°. 2- garra. b)- Pormenor das peças usadas para o espelho superior que permite alterar a sua posição. Adaptada de [34]. ....	27
Figura 21- a) Superfície refletora do espelho; b) superfície de sílica da base do espelho .....	28
Figura 22 – a) Fotografia do sistema de douramento por eletrólise; b) espelho final.....	29
Figura 23 - Montagem experimental do sistema de tratamento a laser .....	29
Figura 24- a) Amostra 1 com uma camada de tinta não cozida; b) padrão de varrimento do feixe laser. ....	30
Figura 25 - Fotografia das amostras posicionadas no foco da cabeça galvanométrica após a passagem do laser .....	30
Figura 26 – Fotografias das amostras tratadas com 25 W (a) e 35 W (b) durante 6 minutos.....	31
Figura 27 – Espectros de refletância das amostras tratadas a laser e da amostra de referência. ....	31
Figura 28 – Funções sensibilidade r, g e b. Adaptado de [36]. ....	32
Figura 29 - Amostra após tratamento a laser com zona lateral ainda com alguma tinta não cozida. ....	33
Figura 30 - Pormenores do efeito de impurezas e da camada de tinta não homogênea, antes (a) e após incidência do laser (b, c). ....	33
Figura 31 - Fotografia do sistema de pré-aquecimento.....	34
Figura 32 - Espectros de refletância das amostras sujeitas a diferentes tempos de exposição em comparação com uma amostra sem pré-aquecimento e com a amostra de referência .....	35

Figura 33 - Espectros de refletância das amostras tratadas com pré-aquecimento a 200°C, 220°C, 240°C, 260°C e 300°C e da amostra de referência. ....	36
Figura 34 - Espectros de refletância das amostras tratadas a laser usando suporte móvel. ....	38
Figura 35 - Face da amostra onde o laser incide diretamente (a) e a face oposta (b) onde ainda é visível tinta não cozida.....	40
Figura 36 - Imagens de SEM da superfície de uma amostra 2 (vidro com uma camada de ouro) sujeita ao processo convencional (a) e de uma amostra tratada a laser (b). ....	40
Figura 37 - Espectros de refletância de amostras tratadas a laser com 65 W durante 6 minutos e com pré-aquecimento de 5 minutos a 260 °C. ....	41
Figura 38 - Espectros de refletância das amostras tratadas no forno após tratamento a laser. ....	41

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Identificação das bandas observados nos espectros de Raman do vidro cristal. ....	14
Tabela 2 - Resumo de algumas características dos componentes da tinta de ouro. ....	19
Tabela 3 - Percentagem de perda de massa real. ....	21
Tabela 4 - Classificação da adesão com base no aspeto da amostra após o teste <i>cross-cut test</i> . Adaptado de [33]. ....	24
Tabela 5 – Resultados do <i>cross-cut test</i> nas amostras selecionadas. ....	25
Tabela 6 – Resultados das amostras preparadas sob diferentes condições de douramento. ....	32
Tabela 7 – Resultados das amostras preparadas sob diferentes tempos de exposição em comparação com uma amostra sem pré-aquecimento e com a amostra de referência. ....	35
Tabela 8 - Resultados das amostras sujeitas a diferentes temperaturas em comparação com uma amostra de referência. ....	37
Tabela 9 - Resultados das amostras sujeitas a diferentes velocidade de deslocamento da amostra e da amostra de referência. ....	39
Tabela 10 – Coordenadas de cor das amostras antes e depois do tratamento com o forno e da amostra de referência. ....	42



# Introdução

## Apresentação do problema e motivação

A Atlantis® é uma empresa que se dedica à produção de peças de vidro e de vidro cristal, em particular às garrafas de vidro cristal *Rome* e *Louis XII*. Neste trabalho a garrafa em estudo é a *Rome* com capacidade de 700 mL e que serve de recipiente para uma bebida alcoólica. Esta garrafa é decorada através de pintura manual com tinta de ouro e aplicação de decalque (Fig. 1).



Figura 1 - Garrafa Rome fabricada pela Atlantis®

O processo de douramento destas peças conduz frequentemente ao aparecimento de defeitos no produto final e consequentemente a uma elevada taxa de refugo que se traduz num custo acrescido na produção. Este problema deriva de dois aspetos principais: i) a temperatura de cura da tinta ser muito próxima da temperatura de amolecimento do vidro cristal; ii) a falta de adesão entre a camada e o vidro cristal, principalmente na zona superior do gargalo da garrafa. Esta falta de adesão caracteriza-se por destacamentos de pequenos pedaços da camada de ouro.

Este trabalho desenvolve-se no âmbito de um projeto de cooperação com a empresa Atlantis®, a Universidade de Aveiro e o Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico e tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova linha de produtos de vidro cristal de elevado valor acrescentado, decorados com metais nobres através do desenvolvimento de novos materiais e do recurso à nova técnica de decoração. O grupo do departamento de Física da Universidade de Aveiro tem como objetivo particular substituir o processo de douramento convencional pela tecnologia laser.

Atualmente a tecnologia laser é utilizada numa grande diversidade de aplicações, que vão desde a cirurgia ao tratamento térmico de superfícies, nomeadamente, superfícies metálicas. Com base neste conhecimento pretende-se usar esta tecnologia no tratamento térmico da tinta de ouro utilizada na fábrica sobre substratos de vidro cristal. Esta abordagem traz a grande vantagem de tratar



localmente os locais da garrafa com a tinta de ouro sem necessidade de que toda a garrafa fique sujeita ao tratamento térmico, diminuindo assim a probabilidade de ocorrência de defeitos. No processo de douramento é utilizado um laser de CO<sub>2</sub> e a caracterização dos resultados é feita com base nas duas características mais importantes a garantir no produto final, a cor e a adesão. Para tal, foi necessário desenvolver um sistema de douramento a laser.

## Estrutura do documento

Este trabalho está dividido em 4 capítulos. No capítulo 1 é feita uma introdução teórica sobre a interação da radiação laser com metais, focando-se nos fenómenos responsáveis pela absorção da radiação. No capítulo 2 faz-se a caracterização do vidro cristal através das técnicas de espectroscopia de Raman, espectroscopia de UV/Vis e medição de ângulo de contacto. No capítulo 3 é apresentada a ficha técnica da tinta. A tinta de ouro e a camada de ouro são caracterizadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com espectroscopia de dispersão de energias (EDS) e espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS). A adesão é avaliada com recurso à técnica de *cross-cut test*. No capítulo 4 é descrito todo o processo de montagem experimental do sistema de douramento a laser desenvolvido no laboratório e são apresentados os resultados experimentais das diferentes abordagens adotadas ao longo do projeto. Os resultados obtidos foram analisados com base na espectroscopia de refletância difusa o que também permitiu calcular as coordenadas de cor. Por fim, são elaboradas as conclusões finais do trabalho realizado e feitas propostas de trabalho futuro.

# Capítulo 1 – Introdução teórica

O primeiro laser de rubi foi construído em 1960 e logo após a sua descoberta surgiram vários estudos sobre os efeitos da interação da radiação laser nos materiais. Os primeiros lasers desenvolvidos eram de baixa potência e instáveis para uso à escala industrial. Desde então, a evolução desta área foi tal que atualmente os lasers modernos são capazes de marcar, cortar, soldar, perfurar e tratar superfícies de diversos materiais com uma precisão elevada. Tal só foi possível devido às potências cada vez maiores e à menor largura de banda, numa vasta gama de comprimentos de onda (Fig. 2). Os lasers mais usados no processamento de metais são o de Nd:YAG e o de CO<sub>2</sub>, que operam na região infravermelha do espectro eletromagnético. Para que a técnica de processamento de metal a laser seja possível a energia eletromagnética da luz laser tem de ser convertida em energia térmica, sendo esta determinada pelos mecanismos de absorção da luz no metal.

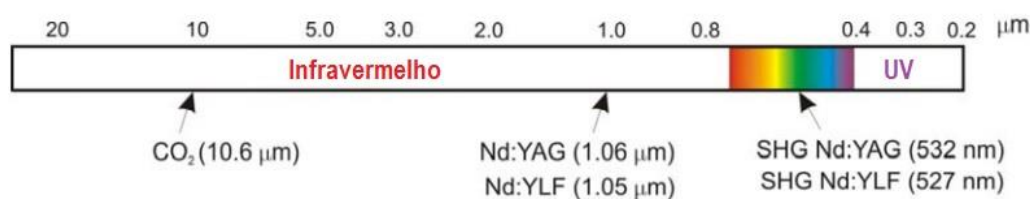


Figura 2 – Região espectral de operação de diversos lasers.

A absorção, definida como a razão entre a energia absorvida e a energia incidente, é função da radiação incidente (intensidade, comprimento de onda, ângulo de incidência e polarização) e das características da amostra (composição, temperatura, rugosidade de superfície, defeitos e impurezas). Durante o processo de aquecimento as propriedades óticas das amostras alteram-se, e em consequência a sua absorção. [1]

## 1.1 Interação da radiação eletromagnética com metais

A conversão da energia da radiação eletromagnética incidente ocorre devido a vários processos de colisão envolvendo elétrons, fônons da rede, impurezas e defeitos da estrutura. O fluxo de radiação absorvida (A), transmitida (T) e refletida (R) estão relacionados pela equação 1.

$$R = 1 - A - T \quad (1)$$

Nos metais, a radiação é predominantemente absorvida pelos elétrons livres, que oscilam sem influenciar a estrutura atômica do material. Quando uma onda eletromagnética incide na superfície, os elétrons livres oscilam e formam um campo elétrico em oposição de fase (180°) relativamente ao campo elétrico incidente e formam o que se designa por “gás de elétrons”. Isto significa que a radiação é incapaz de penetrar significativamente no metal, e por isso os metais são opacos e brilhantes. Se for absorvida energia suficiente a vibração torna-se mais intensa até o material deixar de exibir elasticidade mecânica atingindo-se o ponto de fusão.

Os processos físicos que ocorrem na interação do feixe laser com o material são muito importantes para compreender as potencialidades e limitações dos processos de tratamento a laser. Ao incidir perpendicularmente à interface que separa dois meios 1 e 2, a intensidade da radiação que é absorvida no meio 2 é descrita pela lei de Beer-Lambert, onde z representa a distância percorrida dentro desse meio:

$$I = I_0 e^{-\gamma z} \quad (2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $\gamma = \frac{4\pi nk}{\lambda_0}$  é o coeficiente de absorção que depende do meio e do comprimento de onda da radiação no vácuo,  $\lambda_0$ . As constantes  $n$  e  $k$  correspondem ao índice de refração e ao coeficiente de extinção respectivamente. Ambos são componentes do índice de refração complexo do meio dado pela equação

$$n' = n + ik \quad (3)$$

O inverso de  $\gamma$  é designado de profundidade de penetração,  $l_\gamma$ , e corresponde à distância percorrida pela radiação para que a sua intensidade seja reduzida por um fator de  $1/e$ .

Na Fig. 3 é apresentada a dependência da profundidade de penetração em função do comprimento de onda da radiação incidente para alguns metais. No caso do ouro, observa-se que para valores de comprimento de onda superiores a 800 nm, a profundidade de penetração é próxima dos 10 nm. [2,3]

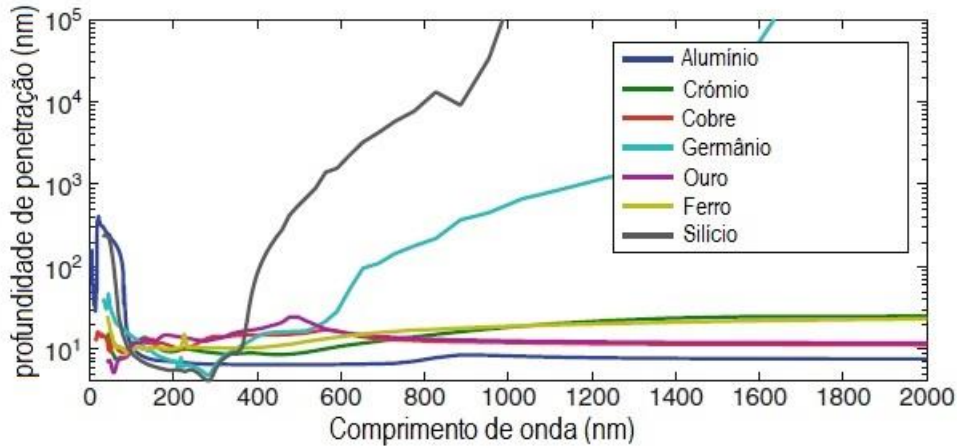


Figura 3 - Profundidade de penetração em função do comprimento de onda para vários materiais. Adaptado de [2].

A refletividade,  $R$ , para incidência normal ( $\theta_i = 0^\circ$ ) em superfícies dielétricas ou metálicas pode ser calculada a partir da componente real do índice de refração,  $n$ , e do coeficiente de extinção,  $k$ .

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (4)$$

A absorção,  $A$ , para materiais opacos como uma superfície metálica pode ser calculada através da refletividade  $R$ , através de: [4]

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(1+n)^2 + k^2} \quad (5)$$

## 1.2 Absorção de Fresnel

As expressões de Fresnel descrevem o comportamento da radiação quando esta se propaga entre meios de diferentes índices de refração. Quando  $n^2 + k^2 \gg 1$ , que é o caso dos metais para comprimentos de onda superiores a  $0,5 \mu\text{m}$ , é possível escrever duas relações fundamentais que mostram a dependência da absorção com o ângulo de incidência,  $\theta$ , e com a polarização da radiação incidente.

$$A_p = \frac{4n \cos \theta}{(n^2 + k^2) \cos^2 \theta + 2n \cos \theta + 1} \quad (6)$$

$$A_s = \frac{4n \cos \theta}{n^2 + k^2 + \cos^2 \theta + 2n \cos \theta} \quad (7)$$

Os sufixos  $p$  e  $s$  referem-se à radiação polarizada linearmente paralela e perpendicular ao plano de incidência, respetivamente.

Na prática, muitas vezes a polarização utilizada é a circular e nestes casos a absorção é a média aritmética dos valores das componentes  $A_p$  e  $A_s$ . Para uma incidência normal as equações 6 e 7 são simplificadas resultando numa absorção independente da polarização da radiação. [1]

$$A_{p,s}(\theta = 0) = \frac{4n}{n^2 + k^2} \quad (8)$$

### 1.3 Absorção em metais

A absorção,  $A$ , em metais e a sua dependência das propriedades apresentadas anteriormente pode ser interpretada considerando diferentes contribuições:

$$A = A_{int} + A_{ext} \quad (9)$$

onde

$$A_{int} = A_D + A_A + A_{IB} \quad (9a)$$

é a absorção determinada pelas propriedades intrínsecas do material volúmico e depende do efeito pelicular normal ou absorção de Drude ( $A_D$ ), do efeito pelicular anómalo ( $A_A$ ) e das transições interbandas ( $A_{IB}$ ).  $A_{ext}$  é a componente determinada pelas condições da superfície, e contém termos referentes à sua rugosidade ( $A_r$ ), existência de camadas de óxidos ( $A_{ox}$ ) e de impurezas e defeitos ( $A_{id}$ ). [1]

$$A_{ext} = A_r + A_{ox} + A_{id} \quad (9b)$$

#### 1.3.1 Transições inter- e intra- bandas

Quando sobre um metal incide um feixe laser a energia do fotão incidente causa transições inter- e intrabandas dos eletrões. No caso das transições interbandas, a população das bandas eletrónicas que participa em processos térmicos varia, o que afeta a capacidade térmica e o fator de acoplamento eletrão-fonão, e consequentemente altera a temperatura depois da excitação ótica. [5]

Imediatamente após a absorção pelos eletrões da radiação laser incidente num sólido, a energia do fotão absorvido  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do fotão, provoca a excitação do eletrão que transita para um nível de energia superior. Se este estado excitado está na mesma banda de energia a excitação é chamada de transição intrabandas. Se a energia do fotão absorvido é maior que a energia de excitação entre bandas, então o eletrão sofre uma transição interbandas.

A energia mínima do fotão requerida para provocar uma transição interbanda é chamada de limite de transição interbandas (*ITT-interband transition threshold*). Esta energia depende da estrutura de bandas e das energias relativas entre o nível mais externo totalmente ocupado e o mais interno parcialmente ocupado ou vazio, sendo o ITT único para cada material. Para semicondutores e isoladores, o ITT é a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, e designa-se por energia de hiato. No entanto, para os metais é mais complexo uma vez que as bandas de energia dos eletrões sobrepõem-se à energia de Fermi permitindo que estas bandas estejam parcialmente preenchidas. Para metais de transição o limite das bandas  $s$  ou  $d$  ocorre para uma energia igual ou superior à energia de Fermi, permitindo várias transições interbandas entre as bandas  $d$  e  $s$  e transições intrabandas nas bandas  $d$  e  $s$ . Para os metais nobres a energia ITT é elevada, uma vez que o limite das bandas  $s$  ou  $p$  é significativamente inferior ao nível de Fermi, e só a banda  $s$  é que é parcialmente preenchida. Assim, a menor energia de transição entre as bandas  $d$  e  $s/p$  é muito elevada para o Cu, Ag e para o Au. No caso do ouro esta energia é 2,4 eV. [5]

### 1.3.2 Modelo de Drude

Drude no início do século XX formulou o modelo mais adequado para descrever as propriedades dos metais. Neste modelo, os elétrons ficam sujeitos a dois tipos de forças, uma proveniente do campo elétrico externo e outra das colisões com impurezas ou vibrações de rede. A posição  $x(t)$  do elétron satisfaz a seguinte equação

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dx}{dt}\gamma = \frac{eE_0}{m^*}e^{-i\omega t} \quad (10)$$

onde  $1/\gamma \equiv \tau$  é o tempo médio entre colisões,  $m^*$  é a massa efetiva do elétron,  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico incidente e  $\omega$  é a frequência da radiação.

A função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$  de um metal com uma concentração de elétrons livres,  $N$ , exprime-se como

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (11)$$

onde  $\omega_p$  é a frequência de plasma, dada por

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m^*} \quad (12)$$

Considerando que  $n' \equiv \varepsilon^2 = n + ik$  e atendendo às equações 4 e 5, pode escrever-se a absorção de Drude na seguinte forma:

$$A_D \cong \frac{2}{\omega_p \tau} \left[ 1 - \frac{1}{8\omega^2 \tau^2} \right] \quad (13)$$

Na região espectral do visível e do infravermelho é uma boa aproximação considerar que  $\omega_p^2 \gg \omega^2$  e  $\omega\tau \gg 1$ , pelo que a equação 13 simplifica-se, e a absorção de Drude traduz-se apenas por:

$$A_D = \frac{2}{\omega_p \tau} \quad (14)$$

O tempo de colisão médio,  $\tau$ , pode ser obtido através da medida da condutividade elétrica  $dc$ :

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \quad (15)$$

A resistividade elétrica  $1/\sigma$  é proporcional à temperatura absoluta para  $T > 300$  K. Assim, pela equação 14, será de esperar que a absorção dependa linearmente da temperatura. Este é um resultado que tem sido verificado experimentalmente para a generalidade dos metais, principalmente os de elevada pureza. [6] Na Fig.4 representa-se a dependência da absorção da radiação de um laser de CO<sub>2</sub> em função da temperatura para diferentes metais, incluindo o ouro.

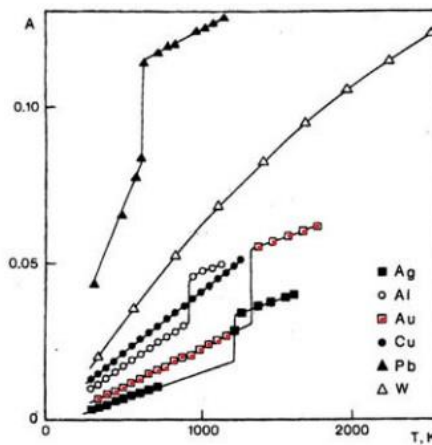


Figura 4 – Dependência da absorção com a temperatura em alguns metais sobre a incidência de um laser de CO<sub>2</sub>. Adaptado de [1].

Esta dependência é caracterizada por dois regimes: da temperatura ambiente até ao ponto de fusão e para temperaturas já na fase líquida do material. À medida que a temperatura aumenta, existe um aumento na população de fônons provocando mais trocas de energia fônão-eletrão. A probabilidade dos elétrons colidirem com a própria estrutura do material aumenta relativamente à probabilidade de interação elétron-fotão, o que leva a um decréscimo na refletividade e a um aumento da absorção com a temperatura. Quando o metal transita para a fase líquida, o número de elétrons de condução aumenta e ocorre um aumento brusco da absorção. No estado líquido a absorção continua a aumentar linearmente com a temperatura, tal como na fase sólida. [1,3]

Além da absorção de Drude dada pela equação 14, existem outros efeitos que podem contribuir para a absorção ótica, como o efeito pelicular anômalo [7]. Este efeito torna-se importante quando o livre percurso médio dos elétrons  $l$  é da ordem de grandeza ou superior à espessura pelicular. A contribuição para o aumento da absorção devido a este efeito é dado por

$$A_A = \frac{3}{4} \frac{v_F}{c} (1 - p) \quad (16)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $p$  é a fração de elétrons que são refletidos especularmente na superfície da amostra. Quando a reflexão é predominantemente difusa  $p \approx 0$ , enquanto para superfícies muito lisas  $p$  assume um valor próximo de 1, sendo a contribuição deste efeito para a absorção muito pequena. A absorção por efeito pelicular anômalo é independente do comprimento de onda e da temperatura, por isso não contribui para a dependência da absorção das amostras com a temperatura. [6]

### 1.3.3 Rugosidade da superfície

A rugosidade tem um grande efeito na absorção devido às múltiplas reflexões na superfície resultantes das diferentes orientações do feixe incidente em relação à normal no ponto de incidência.

A rugosidade é caracterizada por um parâmetro  $\delta$ , podendo ser definidos dois regimes de comportamento. O primeiro ocorre quando  $\delta/\lambda \ll 1$ . Neste regime, a absorção pode ser aproximada a uma perturbação de primeira ordem da absorção intrínseca  $A_{int}$ . A estimativa da absorção de uma superfície rugosa,  $A_r$ , comparada com a absorção intrínseca de uma superfície muito lisa do mesmo material é dada pela expressão

$$A_r \cong 1 - (1 - A_{int})e^{-(4\pi\delta/\lambda)^2} \quad (17)$$

Esta equação foi estabelecida na condição de uma distribuição gaussiana da altura da rugosidade na superfície.

Para rugosidades superiores, quando comparadas com o comprimento de onda da radiação,  $\delta/\lambda \gg 1$ , outros modelos são usados, como a modelação da rugosidade mediante poços retangulares com altura e largura descritas por uma distribuição gaussiana. Neste regime e para o caso do alumínio, os cálculos mostram que é possível um aumento da absorção em cerca de uma ordem de grandeza para radiação laser na região espectral do UV. No entanto, nem todas as geometrias de rugosidades conduzem a um aumento da absorção, como demonstrou Matsuyama *et al.* [8], onde se observa a diminuição da absorção utilizando um modelo de rugosidade da superfície triangular assimétrico. Por esta razão, o conhecimento do perfil da rugosidade do material é necessário afim de selecionar o modelo mais adequado. [1,3]

### 1.3.4 Camadas de óxidos

As superfícies de metais convencionais, quando são expostas ao ar, são normalmente recobertas por uma camada de óxido que muitas vezes apresenta uma estrutura em multicamada (Fig. 5), que pode causar um aumento da absorção até cerca de uma ordem de grandeza.

A espessura e a estrutura dessa camada de óxido são as propriedades mais importantes que determinam a componente de absorção  $A_{ox}$ . Estas características podem alterar-se durante o processamento a laser porque dependem da temperatura. O efeito também é muito influenciado pelo comprimento de onda utilizado.

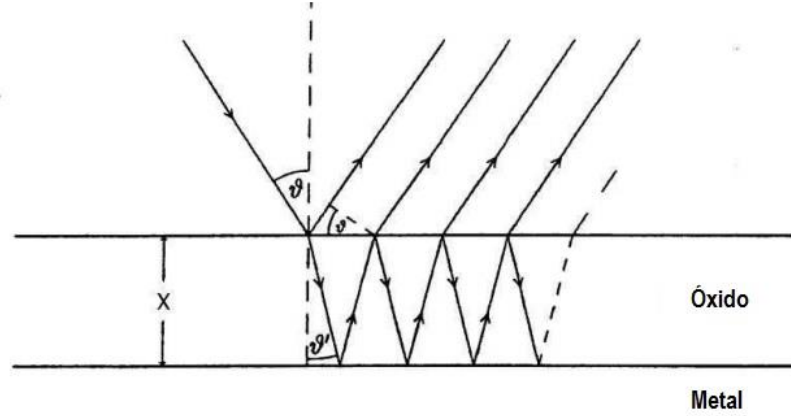


Figura 5 – Representação esquemática de uma camada metálica com uma camada de óxido depositada na superfície. Adaptado de [1].

Para obter a dependência de  $A_{ox}$  com a espessura,  $x$ , da camada é necessário considerar fenômenos de interferência que ocorrem na camada de óxido, onde parte do feixe é absorvido e parte é refletido na interface óxido/metal. No caso mais simples de uma camada de um único óxido que cresceu com uma espessura homogênea ao longo da superfície, a absorção é dada pela equação 18.

$$A_{ox}(x) = \frac{r_{12}e^{-2i\phi(x)} + r_{23}}{e^{-2i\phi(x)} + r_{12}r_{23}} \quad (18)$$

onde,

$$\phi(x) = \frac{\omega}{c_0} x \sqrt{\epsilon_{ox}}, \quad r_{12} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_{ox}}}{1 + \sqrt{\epsilon_{ox}}}, \quad r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12}r_{13} - 1} \quad \text{e} \quad 1 - |r_{13}|^2 = A_M.$$

$r_{12}$  e  $r_{13}$  são os coeficientes de amplitude da reflexão da radiação no óxido e no metal respetivamente,  $\epsilon_{ox} = n_{ox} + ik_{ox}$  é a permitividade relativa complexa do óxido e  $A_M$  é a absorção do metal. Arzuov *et al.* [9], considerando que a absorção do óxido é muito maior que a absorção do metal, ou seja,  $1 - |r_{12}| \gg A_M$ , que a espessura da camada de óxido é inferior ao comprimento de onda da radiação e que o índice de refração do óxido  $n_{ox} > 1$ , derivaram a expressão

$$A_{ox}(x) = \frac{n_{ox}^2 A_M + 2k_{ox}(\beta x - \sin \beta x)}{n_{ox}^2 + (1 - n_{ox}^2) \sin^2(\beta x/2)} \quad (19)$$

onde  $\beta = 2\omega n_{ox}/c$ . Noutros trabalhos, são utilizadas expressões mais simples, por exemplo, no trabalho feito por Duley *et al.* [10] utiliza-se a equação

$$A(x) = A_M + 2\gamma x, \quad (20)$$

E noutro trabalho feito por Arzuov *et al.* utiliza-se a equação

$$A(x) = A_M + bx^2 \quad (21)$$

onde  $b = 4\pi^2(n_{ox}^2 - 1)A_M/\lambda^2$ , e que foi aplicada para filmes finos de óxido. [1,2]

### 1.3.5 Impurezas e defeitos

As partículas de poeira de diferentes tamanhos e formas podem levar a zonas muito localizadas de elevada absorção, em particular as partículas abrasivas derivadas de processos de polimento. A absorção vai depender muito do tipo de material de que são feitas e do comprimento de onda do laser utilizado. Por esta razão é recomendável o uso de partículas de polimento transparentes para o comprimento de onda a utilizar. Adicionalmente, defeitos do material volumico, como poros, fendas e estrias são responsáveis em geral pelo aumento da absorção local. Existe outro tipo de defeitos, que correspondem a regiões do material que estão termicamente isoladas e por essa razão aquecem mais do que o resto do material durante o processamento a laser. Todos estes efeitos contribuem para o último termo  $A_{id}$ . [1,3]

## 1.4 Organometálicos

Os compostos organometálicos são caracterizados por terem os átomos de carbono dos grupos orgânicos ligados aos átomos metálicos. Alguns compostos com ligações metal-carbono podem ser excluídos do grupo dos organometálicos se apresentarem propriedades de compostos inorgânicos. No entanto, compostos sem ligações metal-carbono, se apresentarem propriedade semelhantes podem ser considerados organometálicos. [11]

Os compostos organometálicos são utilizados para diversos fins e apresentam importantes características como a capacidade de isolar um metal puro ou o composto metálico. A decomposição de organometálicos é uma técnica utilizada hoje em dia para obter metais de elevada pureza através da decomposição térmica de grupos carbonilos metálicos (complexos de metais de transição com ligandos de monóxido de carbono). Esta decomposição pode ser térmica através de radiação, por plasma ou feixe de eletrões. [12]

O processo de decomposição térmica de organometálicos é utilizado na decoração de peças de cerâmica e de vidro, com recurso a tintas baseadas em misturas complexas contendo um composto metálico que se decompõe termicamente para formar o metal precioso. Outros compostos metálicos, como por exemplo o ródio, bismuto, crómio, cádmio, cobre, cobalto, silício ou chumbo são adicionados para melhorar a cor, adesão, brilho e resistência à abrasão e ataques químicos do filme final. A tinta contém ainda solventes orgânicos e resinas para dissolver os compostos metálicos. A escolha deste veículo orgânico inclui normalmente mistura de óleos essenciais, resinas e terpenos.[13] Em geral, a decomposição dá-se termicamente em fornos industriais, como é o caso do processo usado na Atlantis®.

Os mercaptídeos de ouro primários são usados na indústria como precursores em tintas de ouro decorativas. Os mercaptanos primários são aqueles que têm pelo menos dois átomos de hidrogénio ligados ao átomo de carbono adjacente ao átomo de enxofre, sendo  $RCH_2SH$  a sua fórmula geral, onde o grupo R tanto pode representar um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo, aralquilo ou arilo. Em geral, para estas aplicações são utilizados os mercaptanos com 1 a 20 átomos de carbono, sendo os que contêm 1 a 8 átomos de carbono preferidos quando é exigido uma elevada extração de ouro. Os mercaptanos primários reagem com sais de ouro e formam mercaptídeos primários de ouro cuja fórmula geral é  $RCH_2SAu$  (Fig. 6).



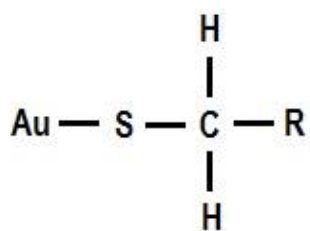


Figura 6 – Mercaptídeo primário de ouro

Os mercaptídeos de ouro podem ser usados em conjunto com os de prata para afinar a cor e melhorar a adesão das tintas aos substratos. A temperatura de metalização dos mercaptídeos de ouro depende do grupo R e pode variar entre 100 °C e 300 °C. O teor de ouro das composições das tintas varia dependendo do tipo de efeito desejado. Para aplicação a pincel, por impressão ou estampagem é usual conter entre 10 e 40 % de ouro.

Após a aplicação de uma camada fina da tinta, as peças são colocadas num forno, onde é feito um aquecimento até uma temperatura próxima da temperatura de amolecimento do substrato para promover a adesão da camada de ouro ao substrato. Esta temperatura é cerca de 500 °C para vidros e 800 °C para cerâmica. [14]

De acordo com o estudo feito por Deram *et al.* [15] o processo de formação da camada final de ouro dá-se em três etapas, representadas no esquema da Fig. 7. A primeira ocorre entre os 25 °C e os 300 °C onde se verifica a decomposição do meio orgânico da tinta da qual resulta a maior perda de massa. No extremo inferior deste intervalo de temperaturas, observa-se a decomposição e vaporização de ceras e resinas constituídas por moléculas de menor massa molecular. A partir dos 150 °C ocorre a decomposição de resinas mais complexas e dos mercaptídeos metálicos. A segunda etapa ocorre entre os 300 °C e os 350 °C e é uma etapa crítica no processo de formação da camada metálica uma vez que corresponde à transição da camada orgânica em camada metálica - metalização. Na terceira etapa, que decorre a partir dos 350 °C até aproximadamente 600 °C, completa-se a decomposição dos solventes e a eliminação de compostos de carbono, principalmente devido à decomposição dos organometálicos, pelo que ainda se observa perda de massa. Além disso, dá-se a reorganização da camada metálica até formar uma camada contínua. A diminuição da espessura da camada de ouro de alguns micrómetros para centenas de nanómetros durante o aquecimento é devida à compactação da camada de ouro recém-formada. [15,16]

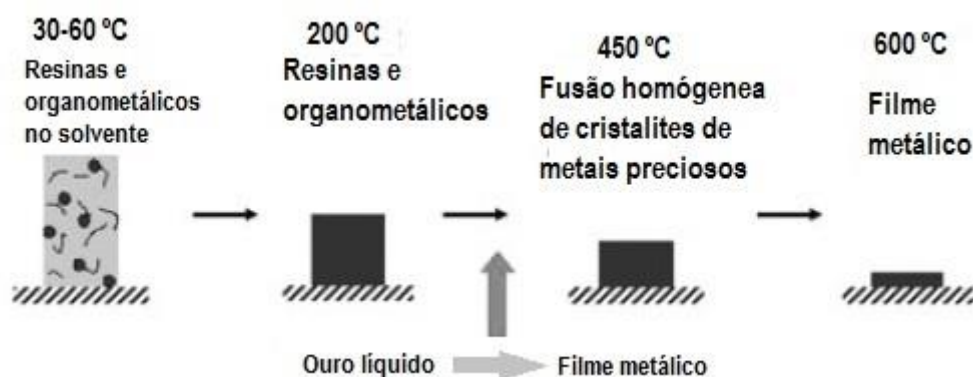


Figura 7 – Processo de formação de um filme de ouro. Adaptado de [16]

## Capítulo 2 – Caracterização do vidro cristal

### 2.1 Identificação das amostras

Para a realização deste projeto a fábrica disponibilizou 6 tipos de amostras (Fig. 8), que representam as diferentes etapas do processo de douramento: Amostra 1 - uma camada de tinta (não curada); Amostra 2 - uma camada de ouro (camada de tinta curada); Amostra 3 - uma camada de ouro e uma de tinta não curada; Amostra 4 - duas camadas de ouro; Amostra 5 - possui 2 camadas de ouro com tratamento posterior com a pastilha de sulfato de amônia; Amostra 6 - vidro cristal. Todas as amostras têm a mesma dimensão ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) e têm como substrato o vidro cristal usado na fábrica.

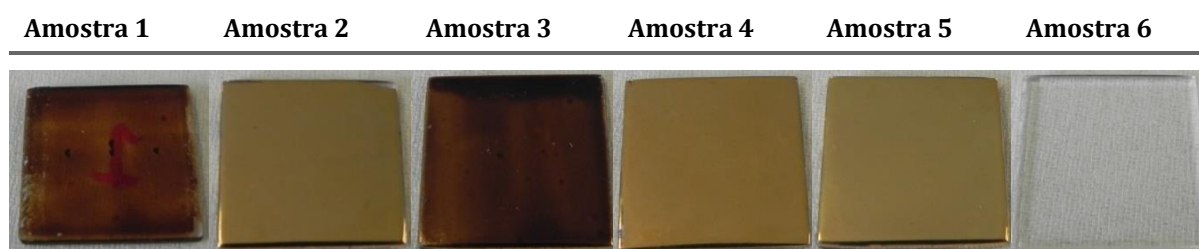


Figura 8 – Imagens dos 6 tipos de amostras disponibilizadas pela Atlantis®.

A maioria do processo de douramento ocorre numa sala dedicada exclusivamente à decoração de peças quer seja com ouro ou com outros materiais. As garrafas em questão são sujeitas ao seguinte tratamento: 1ª pintura manual → 1º tratamento térmico → 2ª pintura manual → 2º tratamento térmico → 3º tratamento térmico com pastilha de sulfato de amônia  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . A segunda camada de tinta serve para garantir uma camada mais espessa e mais opaca de ouro. Depois da segunda cozedura é inserida uma pastilha de sulfato de amônia  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  no interior de cada garrafa para promover a lixiviação do chumbo presente no vidro. Este processo é obrigatório e tem como objetivo eliminar o chumbo numa determinada espessura de vidro, para evitar que haja incorporação deste no conteúdo da garrafa.

### 2.2 Substrato de vidro cristal

O vidro é um material que tem sido usado abundantemente no nosso quotidiano para satisfazer diversos tipos de necessidades. Um dos tipos de vidro mais apreciado é sem dúvida o vidro cristal que, pelas suas características únicas, é utilizado maioritariamente para fins decorativos. No caso das amostras que são usadas como substrato neste trabalho, elas têm uma dupla função pois para além de objeto decorativo vão ser cheias com uma bebida.

Segundo Shelby [17] a definição de vidro é “um sólido amorfo com total ausência de periodicidade da estrutura de longo alcance e que apresenta uma transformação vítrea com a temperatura”. Durante o arrefecimento podem ocorrer dois fenómenos: uma transição líquido/vidro ou uma transição líquido/cristal dependendo da taxa de arrefecimento e da composição. O arrefecimento lento a qualquer temperatura abaixo do ponto de fusão tem tendência a cristalizar o material, pois a fase cristalina é mais estável conduzindo à formação de um arranjo atómico periódico e de longo alcance. Se o material fundido for arrefecido a uma taxa suficientemente rápida é obtido um

líquido sobrearrefecido. Com o decréscimo da temperatura observa-se um aumento progressivo da viscosidade do líquido até tornar-se tão alta que os átomos deixam de poder rearranjar-se, deixando o produto final com as características de um sólido. A temperatura à qual este fenómeno acontece é denominada temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Quando um líquido solidifica sem cristalização diz-se que este passou ao estado vítreo ou vitrificou. [18]

Existem muitas composições possíveis de vidros e os componentes específicos de um vidro podem ser divididos em cinco categorias: formador, fundente, modificador, corante e agente de afinação. O componente principal é o formador de vidro que serve de base à estrutura. Em geral, os vidros recebem nomes baseados neste componente principal. [18] Atualmente, o material mais utilizado para produzir o vidro é a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que produz os típicos vidros de janelas, copos, fibras óticas, etc. A adição de óxido de chumbo ao vidro confere-lhe algumas propriedades interessantes como a diminuição do ponto de fusão, o aumento da densidade (de  $\sim 2,47 \text{ g/cm}^3$  em vidros sodo-cálcicos para  $3 - 6 \text{ g/cm}^3$  em vidros de chumbo) e o aumento do índice de refração (de 1,52 em vidros sodo-cálcicos para 1,56 em vidros de chumbo). Esta última propriedade confere-lhe um brilho especial e a densidade superior uma sonoridade característica. [19] Por essa razão o vidro cristal tem principalmente a finalidade decorativa, pois a toxicidade do chumbo limitar muitas vezes o seu uso. O vidro cristal produzido na Atlantis® e usado neste trabalho é um vidro cristal superior, ou seja, possui na sua composição mais de 30% (% de peso) de  $\text{PbO}$  [20]. A restante composição compreende  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Ba e Zn. Neste vidro cristal o principal formador de vidro é a sílica e os cátions de chumbo servem como modificadores. Estes cátions criam oxigénios não ligantes. Usa-se a notação  $Q^n$  para distinguir as diferentes espécies tetraédricas presentes na rede do material, onde  $n$  é o número de oxigénios ligantes. Por exemplo  $Q^3$  corresponde à espécie com um oxigénio não ligante, o  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $Q^2$  corresponde à espécie com dois oxigénios não ligantes ( $\text{SiO}_3$ ) e o  $Q^4$  é a espécie sem oxigénios não ligantes ( $\text{SiO}_2$ ). Uma imagem ilustrativa da estrutura de um vidro está presente na Fig. 9.

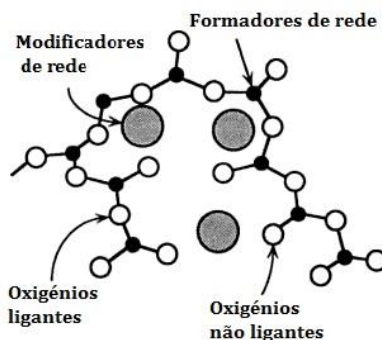


Figura 9 – Estrutura típica de um vidro. Adaptado de [21].

## 2.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é atualmente uma ferramenta de extrema importância na investigação de diversas áreas tais como a indústria farmacêutica, a ciência forense e particularmente a ciência de materiais para analisar polímeros, filmes finos, semicondutores e até estruturas mais complexas como os nanomateriais baseados em carbono. É uma técnica de análise de materiais sólidos, líquidos e gasosos que se baseia na dispersão inelástica de luz monocromática devido à sua interação com a matéria. Os fótons da luz laser são absorvidos e após sofrerem espalhamento (dispersão) conduzem à emissão de fótons de diferente frequência que pode ser maior ou menor do que a frequência dos fótons incidentes. Este deslocamento de frequência, *Raman Shift* ou deslocamento de Raman, fornece informações importantes sobre os modos vibracionais de uma amostra.

Na espectroscopia de Raman as amostras são geralmente excitadas com um feixe de radiação laser na região de UV-Visível com frequência  $\nu_0$ , e a radiação dispersada é normalmente observada na direção perpendicular ou paralela à radiação incidente. A radiação dispersada resulta de dois tipos de

interação: dispersão (elástica) de Rayleigh, interação de elevada probabilidade, onde a radiação tem a mesma frequência da incidente e dispersão (inelástica) de Raman, que resulta de uma interação de baixa probabilidade, em que a radiação dispersa tem frequências superiores ou inferiores à frequência da radiação incidente.

Os fenómenos de dispersão da radiação pela matéria, em primeira aproximação, baseiam-se no facto do campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação laser incidente ser periódico e quando essa radiação interage com uma molécula, altera a distribuição de carga dos átomos induzindo dipolos que oscilam à mesma frequência que a radiação incidente, neste caso a dispersão de Rayleigh, Fig. 10 a). No entanto, esta distribuição de carga depende da localização instantânea dos átomos, a qual induz a modelação da polarizabilidade do material. Deste modo, a radiação incidente pode interagir com átomos em posições relativas diferentes e consequentemente têm-se dipolos a vibrar com energias também diferentes, emitindo radiação com frequência inferior ou superior à radiação incidente (dispersão de Raman).

Do ponto de vista da interpretação quântica o momento dipolar oscilante induzido pela radiação incidente coloca o sistema físico num estado de energia virtual. Este estado não coincide necessariamente com nenhum estado quântico eletrónico do sistema. No entanto, durante a interação com a radiação este pode alterar o seu estado de vibração, ganhando ou perdendo quantas de energia vibracional. No processo de relaxação, o fóton emitido pode ser mais ou menos energético que o fóton incidente. Designa-se de dispersão de Stokes, aquela que conduz a um fóton com frequência  $\nu_S = \nu_0 - \nu_{vib}$ , onde  $\nu_{vib}$  é a frequência de vibração do sistema (Fig. 10 b) e Anti-Stokes aquela em que o fóton tem frequência  $\nu_{AS} = \nu_0 + \nu_{vib}$ , Fig 10 c). [22]

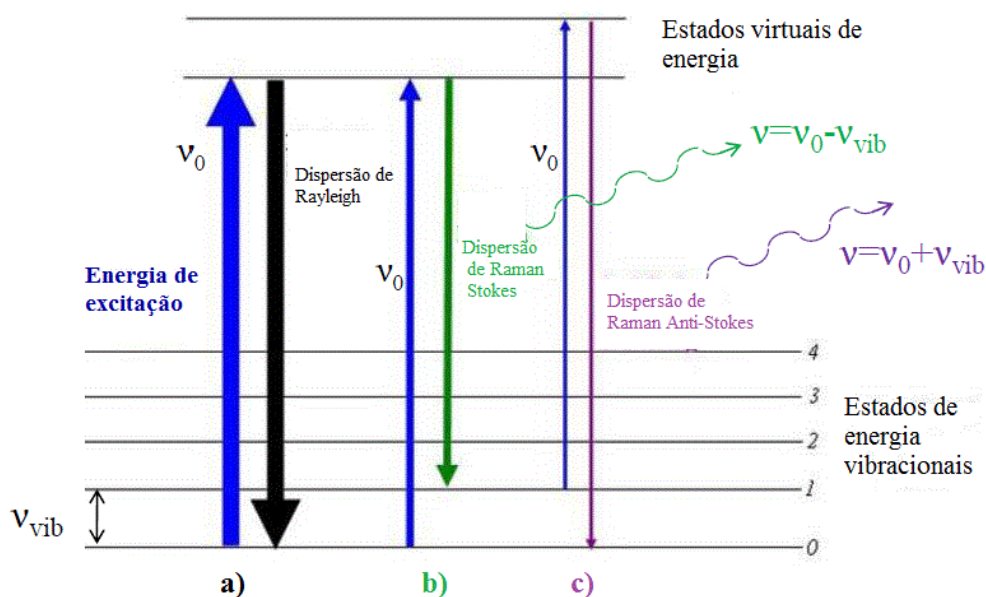


Figura 10 - Esquema das transições energéticas referentes às dispersões de Rayleigh e de Raman.

Neste trabalho, os espectros de Raman das amostras de vidro cristal foram adquiridos num espectrómetro Horiba Jobin Yvon HR800, excitando com linha 532 nm de um laser de estado sólido. Na aquisição utilizou-se uma lente 50X.

Para aferir a uniformidade da composição das amostras fornecidas pela Atlantis®, efetuou-se um mapeamento das amostras, medindo os espectros de Raman em diferentes pontos. Além disso, fez-se esse processo em duas amostras escolhidas aleatoriamente entre as enviadas pela Atlantis®. Na Fig. 11 estão apresentados os espectros de Raman obtidos em diferentes pontos de uma das amostras, assim como um esquema das diferentes posições onde foram retirados os espectros. As amostras foram colocadas de maneira a que o feixe laser coincidissem com a normal ao plano da amostra. Os resultados obtidos revelaram que as amostras são bastante uniformes e reprodutíveis.

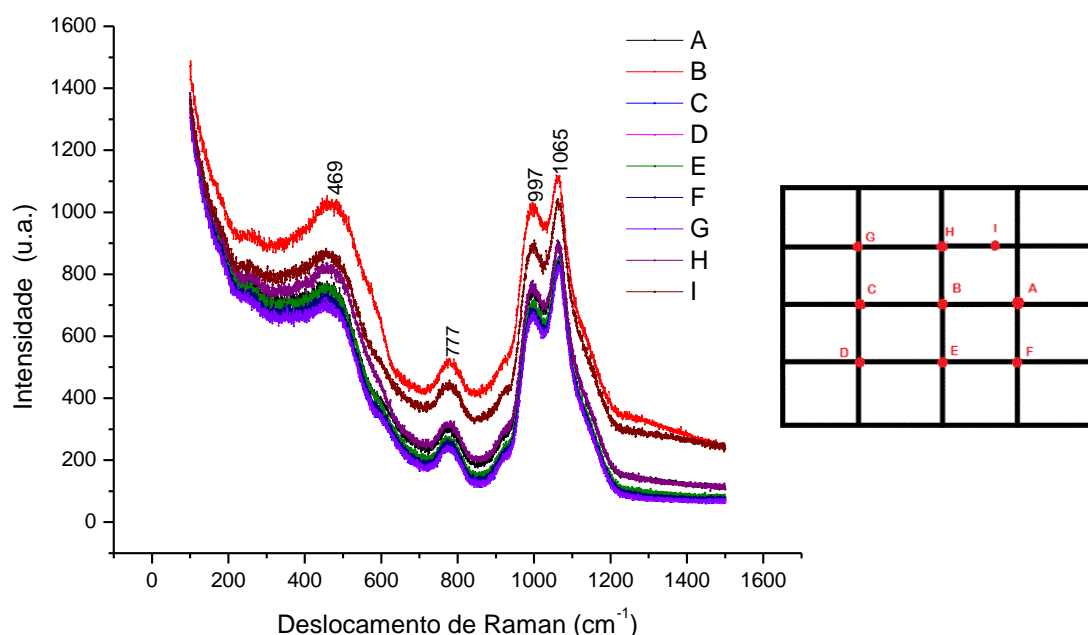


Figura 11 - Espectros de Raman medidos à temperatura ambiente em diferentes pontos de uma amostra de vidro cristal

<i>Deslocamento de Raman (cm<sup>-1</sup>)</i>		<i>Modos de vibração</i>
<i>Experimental</i>	<i>Referência [23]</i>	
469-463	430	Si-O-Si (rede)
777	770-800	Si-O-Si (rede)
997-992	990	Si-O Q <sup>2</sup> (SiO <sub>3</sub> )
1065-1064	1040-1090	Si-O Q <sup>3</sup> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )

Tabela 1 - Identificação das bandas observados nos espectros de Raman do vidro cristal.

Os espectros de Raman deste vidro cristal apresentam duas regiões principais que são características dos vidros silicatos. A primeira situa-se entre os 300 e os 600 cm<sup>-1</sup> e está centrada aproximadamente em 469 cm<sup>-1</sup> correspondendo às vibrações de deformação Si-O-Si envolvendo maioritariamente os aniões O<sup>2-</sup> com algumas interações com os catiões Na<sup>+</sup>. A segunda região tipicamente entre 900 e 1300 cm<sup>-1</sup> está associada a vibrações de distensão Si-O de espécies despolimerizadas. Esta região é marcada por duas bandas intensas, uma centrada a ~ 990 cm<sup>-1</sup> correspondente à vibração de distensão Si-O das espécies Q<sup>2</sup>. A presença do máximo centrado a ~ 1065 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração das espécies Q<sup>3</sup>. Em geral, um aumento da concentração de chumbo no vidro induz um desvio da região de distensão Si-O para números de onda inferiores. Por exemplo, um vidro com uma concentração de ~ 40 mol.% de PbO apresenta a sobreposição das bandas centradas nos 950 cm<sup>-1</sup> e num vidro com 8 mol.% surge aos 1070 cm<sup>-1</sup>. No caso do vidro estudado existe um pequeno desvio da região para ~ 1030 cm<sup>-1</sup> o que está de acordo com o facto deste vidro ter na sua composição 18 mol.% de PbO. Existe também uma pequena região no espectro menos intensa, centrada aos 777 cm<sup>-1</sup> que corresponde a vibrações dos catiões Si na rede tetraédrica. [23]

## 2.4 Ângulo de contacto

A técnica de medição de ângulo de contacto permite analisar a forma de uma gota de certos líquidos sobre um determinado substrato sólido. Quando uma gota de líquido (L) entra em contacto com uma superfície sólida horizontal e plana (S) numa atmosfera de gás (V) esta pode espalhar-se completamente pela superfície ou assumir a forma de uma porção de uma superfície esférica, desde muito achatada até uma esfera praticamente completa. A forma da gota sobre o substrato depende das propriedades do material da gota, do material da superfície sólida e do gás envolvente. Esta relação é descrita em função das tensões superficiais pela equação de Young.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (22)$$

Esta equação descreve o equilíbrio de forças entre a tensão superficial e os limites das três fases. Onde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  representam, a tensão superficial da superfície sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor respetivamente; sendo  $\theta$  é o ângulo de contacto.

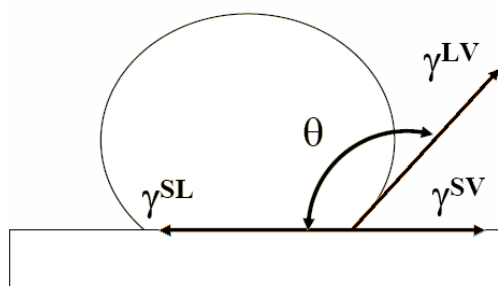


Figura 12 - Esquema de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida.

Se o valor do ângulo de contacto é igual a  $0^\circ$  então o líquido vai espalhar-se por toda a superfície do sólido, mas se o ângulo de contacto for igual a  $180^\circ$  o líquido não vai molhar a superfície. Genericamente, pode afirmar-se que uma superfície sólida é molhável se o ângulo de contacto da gota é inferior a  $90^\circ$  e não é molhável se o ângulo for superior a  $90^\circ$ . Assim as superfícies podem ser classificadas como hidrofílicas ou hidrofóbicas, respetivamente. [24,25]

Neste trabalho a medição de ângulo de contacto serviu para caracterizar o grau de molhabilidade da tinta de ouro quando colocada sobre vários tipos de substrato. Nesta análise foram colocadas gotas da tinta em três tipos de substratos: vidro cristal (amostra 6), vidro cristal com uma camada de tinta não cozida (amostra 1) e vidro cristal com uma camada de ouro (amostra 2). Para a medição de ângulo de contacto foi utilizado o equipamento *Dataphysics OCA-Series* (Fig. 13 a), do Complexo de Laboratórios Tecnológicos da UA. A tinta é colocada no interior de uma seringa calibrada que liberta uma gota de quantidade conhecida sobre o substrato colocado numa base móvel. A gota é observada através de uma câmara presente no dispositivo e a imagem é captada e posteriormente analisada no *software* do equipamento, o qual permite determinar os valores do ângulo de contacto aproximando um determinado modelo à forma da gota observada (Fig. 13 b).

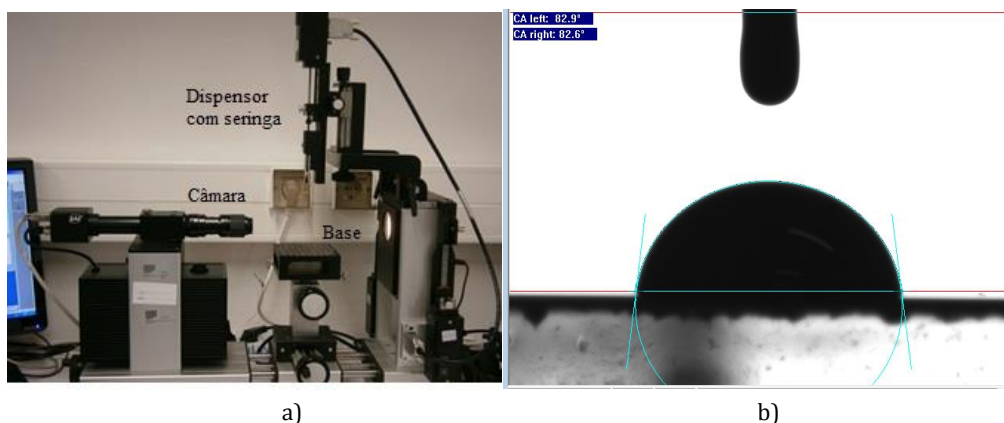


Figura 13 - a) Equipamento de medição de ângulo de contacto; b) imagem da gota sobre um substrato e o ajuste feito pelo *software* para calcular o valor do ângulo de contacto.

Neste tipo de análise o parâmetro de entrada é a densidade do líquido. Uma vez que este valor não era fornecido pelo fabricante da tinta foi necessário determiná-lo. Para isso, foi utilizado uma pipeta com regulador e ponta descartável de Teflon® com a qual foram medidos 0,4 mL. Numa balança analítica mediu-se a massa dessa quantidade de tinta. Repetiu-se esta medida três vezes, tendo-se obtido um valor médio para a densidade da tinta de  $1,1 \pm 0,1$  g/mL.

Na Fig. 14 estão representados os 10 valores de ângulo de contacto para a tinta sobre a amostra 6 (só vidro cristal), que resultaram da aplicação do modelo de elipse e do modelo de Laplace para o ajuste a cada uma das gotas.

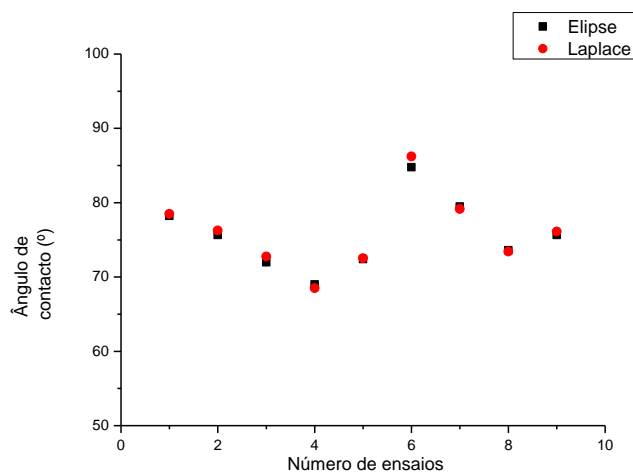


Figura 14 - Ângulo de contacto da tinta sobre o vidro cristal (amostra 6).

Na prática para determinar o valor do ângulo de contacto seleccionam-se três valores coerentes entre si (do método de Elipse ou de Laplace) e faz-se a média. A média dos valores mais coerentes encontrados foi  $75 \pm 1^\circ$ . Como este ângulo é inferior a  $90^\circ$  pode-se concluir que o substrato de vidro cristal é molhado pela tinta de ouro.

No caso da amostra com uma camada de tinta não cozida (amostra 1), observou-se que a gota se diluía na tinta do substrato, o que pode estar na origem da disparidade dos valores medidos. Dado a falta de concordância entre estes valores, não fazia sentido calcular a média. No entanto, estes ensaios deram uma valiosa informação: se uma das soluções propostas no futuro incluir a passagem sequencial de duas camadas de tinta é necessário considerar esta interação, pois podemos ter problemas de arrastamento de tinta e posteriormente diferenças de espessura.



Para a amostra com uma camada de tinta cozida (amostra 2) obtiveram-se os valores de ângulo de contacto mais coerentes, cujo valor médio é  $87,1 \pm 0,2^\circ$ . Este valor é superior ao valor do ângulo de contacto da tinta diretamente no substrato de vidro cristal. Os resultados de maior interesse são os valores de ângulo de contacto para a tinta sobre as amostras tipo 2 e tipo 6 pois correspondem às duas fases do processo de fabrico onde é colocada tinta sobre as peças. Comparando os resultados experimentais obtidos para as amostras 2 e 6 verifica-se que na pintura de uma segunda camada há perda de molhabilidade, o que pode comprometer a homogeneização de camada final de tinta.

## 2.5 Espectroscopia de UV/Vis

A técnica de espectroscopia na região de UV/Vis é muito utilizada na comunidade científica para caracterizar a absorção, transmissão e reflexão de radiação nesta região espectral. Esta técnica foi usada para determinar as propriedades de transparência ótica dos vários tipos de amostras.

A luz transmitida é separada nos seus diferentes comprimentos de onda num monocromador, o que permite estudar o comportamento da amostra em intervalos curtos da radiação UV/Vis. Se a amostra tiver uma componente que absorve uma determinada quantidade de radiação, toda a radiação que não foi absorvida é detetada no espectrómetro. A absorção da radiação num dado material é descrita pela lei de Beer-Lambert como foi descrito na introdução teórica.

Outro tipo de análise feito na espectroscopia de UV/Vis é a medição da refletância de materiais. Esta informação é extremamente útil na medida em que pode fornecer uma comparação analítica entre cores de diferentes amostras. A refletância de uma amostra, para cada comprimento de onda, é dada pela razão entre a radiação refletida na superfície e a radiação incidente:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (23)$$

Os espectros de refletância podem ser registados de dois modos diferentes: refletância especular ou difusa. Na medição da refletância especular, a radiação monocromática atinge a superfície da amostra com incidência normal, enquanto que na refletância difusa é utilizada uma esfera integradora que coleta a radiação refletida pela amostra em todas as direções (Fig. 15). A radiação refletida pela amostra atinge o detetor depois de sofrer múltiplas reflexões na superfície interior da esfera integradora. Para minimizar a atenuação da radiação que chega ao detetor, as paredes interiores da câmara são feitas de um material que fornece a máxima refletância possível em todo o espectro de radiação utilizado, como por exemplo o sulfato de bário, e por esta mesma razão, este material é utilizado como amostra de referência. [26]

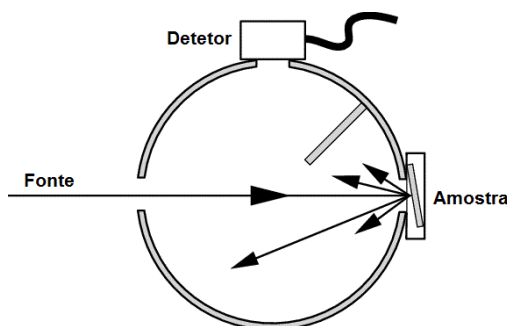


Figura 15 – Representação esquemática da refletância difusa com esfera integradora. Adaptado de [27]

Para análise dos vidros cristal foram medidos espectros de refletância total (difusa + especular) de duas amostras escolhidas aleatoriamente para posterior comparação com as amostras já



douradas (Fig. 15). Para este estudo foi utilizado o equipamento Shimadzu 3100 do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica.

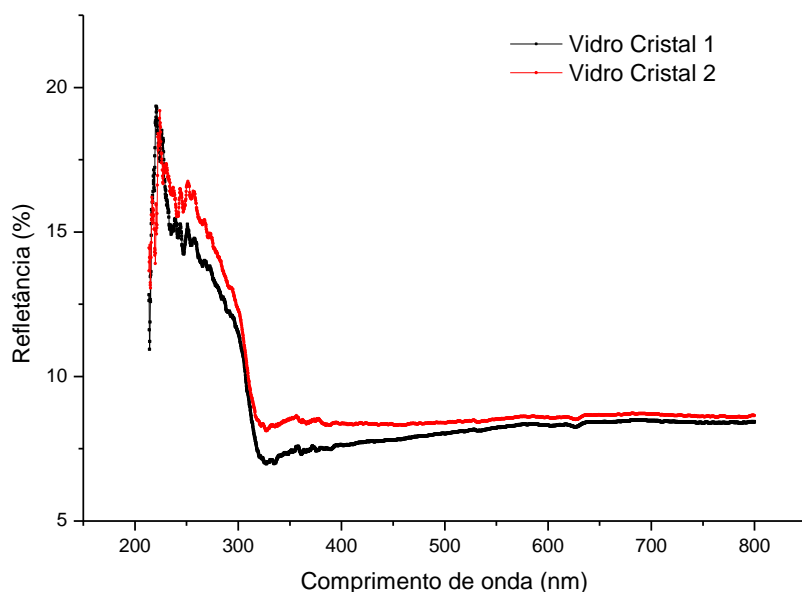


Figura 16 - Espectros de refletância de duas amostras de vidro cristal.

Dentro da região do espectro eletromagnético correspondente à região da luz visível, aproximadamente entre 380 e os 750 nm, a refletância mantém-se praticamente constante com um valor próximo de 8%. Este valor significa que toda a radiação que nele incide apenas 8% é refletida pela amostra. Este é um valor que seria de esperar uma vez que a maior parte da radiação visível é transmitida pelo vidro dando-lhe a típica transparência, mas sendo sempre possível observar ténues reflexões. Entre os 200 os 380 nm, na região de UV, observa-se um aumento da refletância total até um máximo de cerca de 20%. Para a região entre os 750 e os 800 nm, correspondente à região do infravermelho, o comportamento é semelhante ao referente à região visível, mantendo-se num valor próximo de 8%. Em qualquer destes casos, pode afirmar-se que 92% da radiação incidente ou é absorvida ou é transmitida.

# Capítulo 3- Caracterização da tinta e da camada de ouro final

## 3.1 Constituintes da tinta de ouro

A tinta usada na decoração das peças de vidro cristal é um produto da marca Johnson Matthey Colour Technologies® de referência Bright Brushing Gold GBV110B. De acordo com a ficha de dados de segurança foi possível identificar e caracterizar alguns componentes da tinta. Na tabela 2 é feito um resumo da informação relevante de alguns constituintes da tinta.

Componentes	Quantidade (%)	Temperatura ebulição/decomposição (°C)	Fórmula molecular	Função na tinta
Nafta de baixo ponto de ebulição	10-25	130 - 155		Solvente
Extrato de eucalipto	2,5-3		C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub>	Resina
Xileno,mistura de isômeros, puro	2,5-3	139	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Solvente
Mercaptídeo pinanilo de prata	1-3	105 - 270	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> AgS	Organometálico
p-ment-1-eno-8-ol	1-3	218	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Solvente
Ácidos naftênicos, sais de vanádio	1-3	238	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Solvente suspensor de Vanádio
Álcool benzílico	1-3	200	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Solvente
Extrato de rosmarinho	1-2,5			Resina
Óleo de lavanda	1-2,5			Óleo essencial
Anetole	0,3-1	235	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	Solvente
1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	0,3-1	207	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Solvente
2-etil-hexanoato de crômio	0,3-1	228	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> CrO <sub>6</sub>	Organometálico
pin-2(3)-eno	0,3-1	156	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Solvente
Terpinoleno (mistura de hidrocarbonetos de terpeno)	<0,5	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Solvente
1,2-diclorobenzeno	<0,5	180	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Solvente
Essência de terebentina (mix.)	<0,5	165		Solvente
Extrato de Lariço-europeu (Larix europaea)	<0,5			Resina
1-fenilazo-2-naftol	<0,5	130	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Solvente

Tabela 2 - Resumo de algumas características dos componentes da tinta de ouro.

De acordo com o fabricante da tinta, esta é descrita como uma solução de compostos organometálicos (preciosos) e resinas/ceras numa mistura de solventes orgânicos e óleos essenciais. Através da tabela é possível comprovar que existe uma grande diversidade de solventes na tinta e que estes apresentam temperaturas de ebulição/decomposição entre os 130°C e os 238°C. Esta informação indica que a decomposição e vaporização dos componentes orgânicos deve ocorrer neste intervalo de temperaturas. Para além destes componentes foi dada informação de que a tinta é também composta por um organometálico de Au, sendo a proporção de Ag/Au de 10% (% atômica) e que a temperatura

de metalização da tinta é de 360 °C. A constituição desta tinta é em tudo semelhante a outras indicadas na literatura, e que são usadas em processos decorativos na indústria cerâmica. [14] Não obstante a composição exata ser desconhecida na maioria dos casos, é sabido que as tintas de ouro são formadas por uma mistura de mercaptídeos, óleos essenciais e resinas. [14-16]

A tinta foi caracterizada pelas técnicas de espectroscopia de foto-eletrões de raios-X (XPS) e por microscopia eletrônica de varrimento com sistema de espectroscopia de dispersão de energias (SEM-EDS). O comportamento da tinta com a temperatura foi estudado por termogravimetria.

### 3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas constituem um conjunto de técnicas que estudam as propriedades dos materiais à medida que estas se alteram com a temperatura, nomeadamente a entalpia, a capacidade térmica, o coeficiente de expansão térmica e as alterações de massa. Estas técnicas são muito utilizadas para estudar reações no estado sólido, degradação térmica, transições de fase e diagramas de fase. [28] Neste trabalho foi utilizada a técnica de termogravimetria para analisar a tinta de ouro, a qual deteta alterações de massa da amostra em função da temperatura (modo varrimento) ou em função do tempo (modo isotérmico). Nem todos os eventos térmicos levam a uma alteração da massa da amostra, como por exemplo a fusão, cristalização ou transição vítrea, mas existem algumas exceções importantes como a desadsorção, adsorção, sublimação, vaporização, oxidação e decomposição, em que se observa variação de massa. A técnica de TGA é vulgarmente utilizada para caracterizar a estabilidade térmica de materiais e a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. A curva de TGA de um material depende fortemente das condições experimentais.

O equipamento utilizado para obter as curvas de TGA é uma termobalança, sendo os principais constituintes uma microbalança eletrônica, um forno, um controlador de temperatura e um computador para aquisição de dados. Este aparelho deve estar sempre devidamente isolado de vibrações e em salas com atmosfera controlada.

Frequentemente ocorrem reações sobrepostas que são difíceis de distinguir, requerendo em alguns casos uma análise mais detalhada para se obter uma resolução melhor. No entanto, alterar condições otimizadas pode não ser desejável e nesses casos é possível obter melhores resultados derivando as curvas TGA. Na termogravimetria derivativa (DTG) a alteração de massa em ordem à temperatura  $dm/dT$  é representada em função da temperatura. Um ponto de inflexão na alteração da massa torna-se num mínimo na curva derivada e um intervalo em que a massa se mantém constante,  $dm/dT$  é nulo. Um pico na curva de DTG ocorre quando a taxa da alteração da massa é máximo. A área subtendida da curva DTG é proporcional à alteração da massa e a altura do pico a qualquer temperatura indica a taxa de alteração de massa para aquela temperatura. [29]

Análise termogravimétrica foi realizada à tinta de ouro em pó, previamente seca numa estufa a 90 °C durante 72 h. O ensaio foi realizado no intervalo de temperaturas compreendido entre 50 °C e 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e o gás de arraste foi o Ar. A determinação da quantidade de massa perdida foi calculada através da área de cada pico na curva derivada. Para tal foi necessário fazer um ajuste ao gráfico de modo a isolar cada pico. Na Fig. 17 estão representadas a curva de TGA, a curva derivada e o ajuste aos picos da curva da derivada.

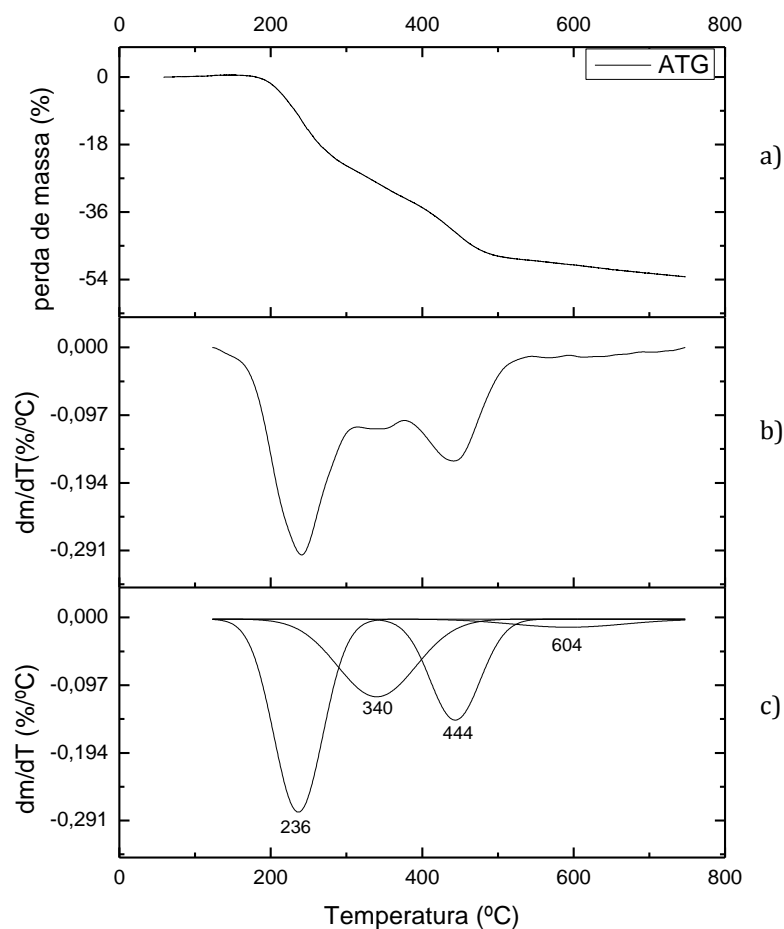


Figura 17 - a) Curva termogravimétrica; b) curva derivada e c) ajuste à curva derivada.

A análise da curva termogravimétrica permite observar uma perda de massa total de cerca de 53%, dividida em três zonas de temperatura distintas: 150-250 °, 300-350 °C e 400-450 °C.

Na Tabela 3 resumem-se os valores retirados a partir do ajuste, utilizando o valor do máximo dos picos para determinar a sua localização e a área dos mesmos para determinar a perda de massa. Também se inclui a perda de massa real correspondente aos 53% da perda de massa total.

Picos (°C)	Área (%)	Perda de massa real (%)
236	43	23
340	29	15
444	23	12
604	5	3

Tabela 3 - Percentagem de perda de massa real.

Estas três regiões correspondem às três fases de decomposição da tinta descritas anteriormente na Fig. 7: i) decomposição de grande parte dos solventes orgânicos da tinta (~236 °C); ii) início da metalização do filme (~340 °C); iii) eliminação de compostos de carbono e reorganização do filme de ouro metálico (~444 °C). Este perfil de decomposição é corroborado pela ficha técnica fornecida pelo fabricante de tinta (Tabela 2) e pelos dados da literatura [13,15,30]

### 3.4 Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energias (SEM-EDS)

Na técnica de SEM é utilizado um feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra produzindo elétrons secundários, elétrons retro-difundidos e raios-X. Estes sinais permitem criar imagens topográficas da superfície da amostra, imagens de contraste de número atômico e obter informação sobre os diferentes elementos químicos presentes no material. [31]

Neste trabalho, a técnica de SEM-EDS foi utilizada na análise de uma gota de tinta de ouro depositada numa lâmina de vidro, seca a uma temperatura inferior a 90 °C. Foi utilizado o microscópio SEM SU70 da Hitachi® do Departamento de Materiais e Cerâmica, que apresenta um tensão de aceleração de 30 kV, um filamento de emissão de corrente com 11 mA e uma resolução de 15 Å. O microscópio possui um sistema de espectroscopia de dispersão de energias (EDS) que permite fazer análise química. Na Fig. 18 apresenta-se o espectro de EDS da tinta com identificação dos elementos presentes. A quantificação dos elementos permitiu comprovar que a razão Ag/Au (12 % at.) é próxima da fornecida pelo fabricante da tinta (10 % at.). O espectro de EDS confirma ainda a presença Cr, V e S para além da Ag e do Au. O Cr e o V são frequentemente adicionados como elementos de fluxo para promover a adesão entre o filme de ouro e o substrato. [16]

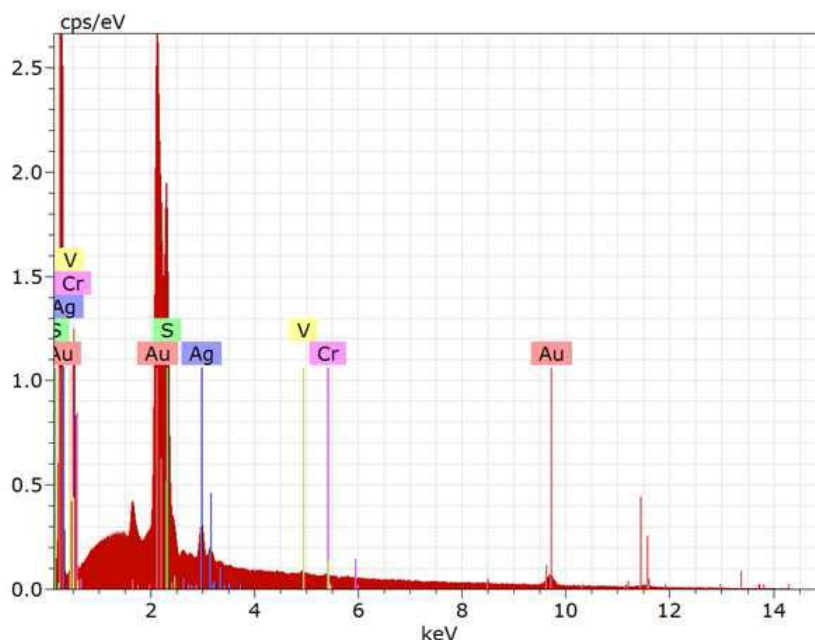


Figura 18 - Espectro de EDS da tinta de ouro com a identificação dos elementos relativos.

### 3.5 Espectroscopia de foto-eletrões de raios-X (XPS)

O XPS é uma técnica que fornece informação sobre a análise elementar e sobre as ligações químicas. Esta análise praticamente não necessita de preparação da amostra e dá informação não só de superfície mas também em profundidade por desgaste progressivo da superfície. Nesta análise a amostra é colocada em ultra-alto vácuo e exposta a raios-X de baixa energia. A excitação induzida na amostra produz a emissão de foto-eletrões das camadas interiores dos átomos. A energia desses eletrões é característica do elemento de onde são emitidos. A área desses picos característicos é uma medida da abundância relativa do elemento respetivo. [32]

O filme da amostra 4 (amostra com duas camadas de tinta cozida) foi analisado por XPS tendo-se obtido um valor médio para a razão entre ouro e prata de 0,13 o que é próximo do valor de 0,10 fornecido pelo fabricante da tinta e também do valor determinado por EDS (12%). É de salientar que à superfície existe uma razão Ag/Au de 0,33 muito superior à média, como se pode inferir pelo gráfico da Fig. 19. A análise deste gráfico permite ainda constatar que a concentração de prata se mantém constante ao longo da espessura da camada de tinta cozida. A comparação destes resultados com os obtidos por EDS na tinta antes de ser cozida mostra que o vanádio e o crómio não são detetados após tratamento térmico, acontecendo o contrário para o silício que apenas é detetado após cozedura. Estas modificações da composição da camada resultam de processos difusivos entre o vidro cristal e a camada de tinta que acontecem durante o tratamento térmico. Este resultado é suportado pelo trabalho de E. Darque-Ceretti *et.al.* que estudaram detalhadamente os processos de migração de várias espécies e o papel que desempenham na adesão de filmes metálicos de ouro e prata a substratos de vidro. [16]

Analisando o perfil de concentrações do oxigénio e silício constata-se que estes apresentam a mesma tendência ao longo de toda a espessura da camada de tinta tratada termicamente. A percentagem atómica do oxigénio e do silício aumenta na superfície e na interface entre as duas camadas de tinta ( $\approx 175$  nm), sugerindo a formação de uma camada de óxido de silício nessas regiões. Os valores obtidos para as percentagens atómicas sugerem que estas espécies difundem a partir do substrato de vidro cristal. A concentração de potássio também aumenta na interface entre as duas camadas de tinta mas torna-se residual à superfície e a sua presença está relacionada com o facto de o  $K_2CO_3$  ser um constituinte do vidro cristal. O Pb é praticamente inexistente ao longo de toda a camada de tinta, o que revela que a difusão dos átomos de Pb a partir do substrato de vidro cristal para a camada de tinta é muito pouco provável. O perfil observado para os átomos destes elementos sugere que os mecanismos de difusão não são descritos pela 1ª lei de Fick, à semelhança do que já tinha sido reportado em outros estudos [16].

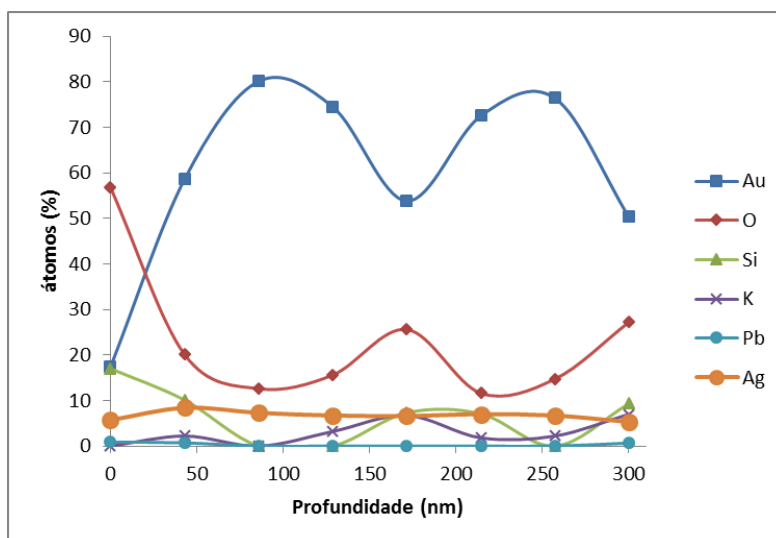


Figura 19 – Perfil de percentagem atómica ao longo da espessura da camada de ouro.

### 3.6 Teste de adesão

Como já foi referido anteriormente, um dos problemas associados à decoração destas peças é a adesão da camada de ouro ao vidro cristal, a qual é crítica pois pode comprometer a qualidade do acabamento das peças e a sua durabilidade. O teste selecionado para o controlo de adesão foi o *Cross-cut test* ISO 2409:2007-08 [33]. Para realizar este teste foi necessário marcar uma grelha ortogonal no filme com uma ponta de diamante, sobre a qual se aplicou uma fita adesiva que é removida após 5 min. Posteriormente, avalia-se a quantidade de material que ficou no substrato e na fita e compara-se com a tabela da Norma [33] (Tabela 4). Se a quantidade de material que fica no substrato e na fita adesiva for complementar, isso significa que o teste dessa amostra é limpo, isto é, o que fica na fita é o negativo do que fica no substrato.


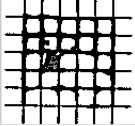

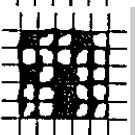
Classificação	Descrição	Aparência da superfície após o <i>cross-cut test</i>
0	Não se observa descasque do filme.	-
1	Descasque de pequenas quantidades junto à intersecção dos cortes da grelha. Área afetada inferior a 5%	
2	Descasque nas intersecções dos cortes da grelha e ao longo destes. Área afetada entre 5 e 15%.	
3	Descasque nas intersecções dos cortes da grelha e ao longo destes. Descasque no interior de alguns quadrados. Área afetada entre 15 e 35%.	
4	Descasque nas intersecções dos cortes da grelha e ao longo destes. Descasque parcial ou total no interior de alguns quadrados. Área afetada entre 35 e 85%.	
5	Qualquer grau de descasque superior ao indicado na classificação 4.	-

Tabela 4 - Classificação da adesão com base no aspeto da amostra após o teste *cross-cut test*. Adaptado de [33]

Para executar este teste selecionaram-se 3 tipos de amostras: amostra 2 (uma camada de tinta cozida), amostra 4 (duas camadas de tinta cozidas) e amostra 5 (duas camadas de tinta cozidas e tratamento com pastilha de sulfato de amónia). Após o *cross-cut test* foram tiradas fotografias à fita adesiva e à superfície da amostra através de um microscópio ótico com retroiluminação da amostra para tornar mais evidente a quantidade de ouro que é retirado com este teste. Na tabela 5 estão apresentados algumas das fotografias obtidas para cada tipo de amostra, assim como a respetiva avaliação da superfície da amostra e da fita adesiva, de acordo com a tabela 4.

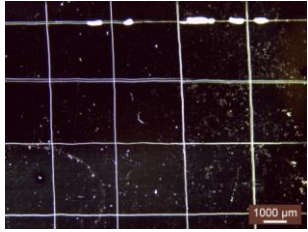
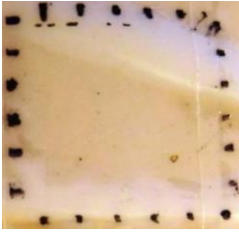
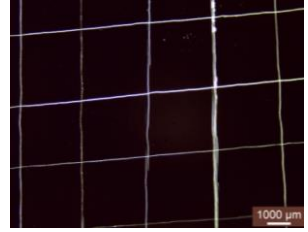
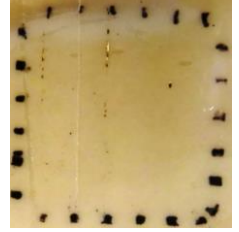
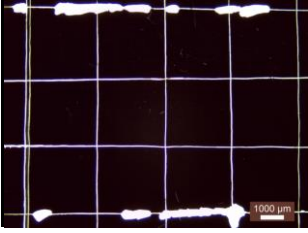

Amostra	Foto da amostra	Fita adesiva	Classificação	
			Superfície	Fita adesiva
2			1	1
4			1	1
5			1	1

Tabela 5 – Resultados do *cross-cut test* nas amostras selecionadas.

Os ensaios realizados demonstram que a classificação da adesão da camada de ouro ao substrato varia entre 0 e 1, sendo que o resultado mais frequente é 1. Estes resultados significam que 5% ou menos da camada de ouro é retirada da amostra, o que revela boa adesão. Todas as amostras testadas apresentam a mesma adesão, pelo que se pode concluir que a qualidade da adesão da tinta de ouro é fixada logo após a primeira cozedura. Os resultados obtidos mostram que a segunda cozedura não permitiu melhorar a adesão de modo a que a classificação fosse em todos os casos de 0.





# Capítulo 4 – Processo de douramento a laser

## 4.1 Montagem experimental

O processo de douramento foi realizado recorrendo a um laser de CO<sub>2</sub> (*Spectron*) com uma potência de 200 W e um comprimento de onda de 10,6  $\mu\text{m}$  existente no departamento de Física da Universidade de Aveiro. Foi definido desde o início que seriam exploradas duas formas de varrimento do feixe laser nas amostras: i) amostra fixa e feixe laser em movimento; ii) feixe laser fixo e amostra em movimento. Assim, o percurso ótico do feixe laser até chegar às amostras deverá ter duas opções. Na primeira opção, o feixe é direcionado para o interior de uma cabeça galvanométrica, sendo o movimento dos espelhos dentro da cabeça responsável por direcionar o feixe laser, controlado por *software*, que permite definir diferentes padrões. Deste modo, o laser varre a amostra pontualmente. Na outra opção de varrimento o feixe laser é conduzido para um conjunto de lentes que divergem o feixe até este se tornar aproximadamente numa linha. Sob esta linha laser deverá movimentar-se a amostra obtendo-se um varrimento em linha. Neste trabalho, apenas se utilizou o varrimento pontual com a cabeça galvanométrica uma vez que a opção de varrimento em linha demorou mais tempo a ser implementada.

Este projeto envolveu muito trabalho de conceção e montagem experimental por recorrer a equipamentos que estão associados a outras experiências e que colocavam algumas condicionantes. A grande dificuldade foi a necessidade de desviar o percurso ótico do feixe, uma vez que este estava a ser exclusivamente usado para o crescimento de fibras recorrendo ao método de Fusão de Zona com Laser (*LFZ*). Era essencial que o desvio do feixe não compromettesse a utilização do laser para esse fim. Tal significava que o equipamento não poderia mudar de posição e que a passagem do feixe para o equipamento de LFZ ou para o sistema de douramento de amostras fosse fácil, prática e que apenas dependesse do desvio do feixe laser. A existência de dois métodos de varrimento do laser implicou também uma divisão do feixe algures no percurso ótico. Outro fator de extrema importância que foi tido em consideração foi a segurança, uma vez que se trata de um laser de alta potência com um comprimento de onda na região do infravermelho, o qual pode causar danos na visão ou mesmo na pele se entrar em contacto com os utilizadores ainda que por pouco tempo.

O sistema foi construído com base num periscópio com dois espelhos, cada um inserido num adaptador para espelho a 45° e ambos suportados no mesmo eixo. Para resolver o problema da alternância entre o uso do feixe laser para o sistema de LFZ e para o douramento, o espelho de cima está montado sobre um suporte com uma base que alterna entre duas posições, perpendiculares entre si, tal como se mostra no esquema da Fig. 20.

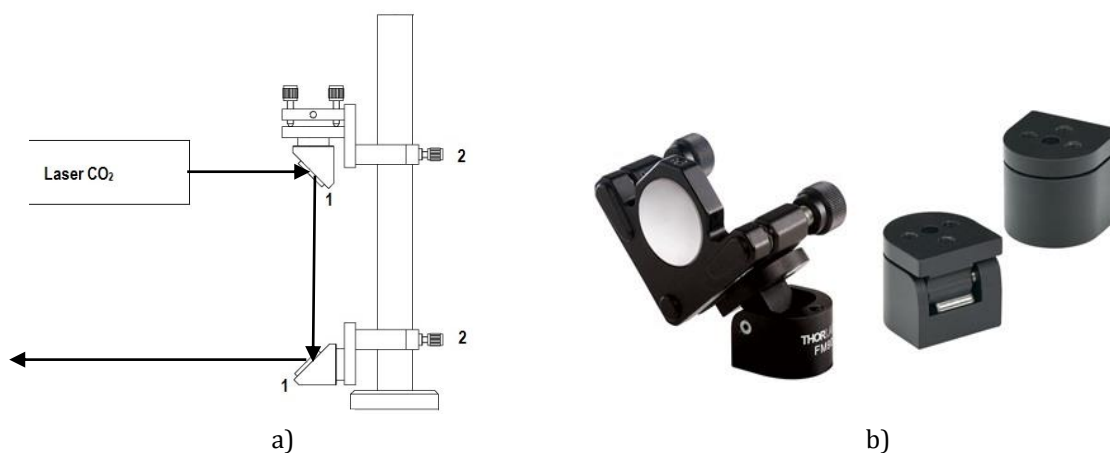


Figura 20 - a)-Esquema do periscópio. 1- suporte de espelho a 45°. 2- garra. b)- Pormenor das peça usadas para o espelho superior que permite alterar a sua posição. Adaptada de [34].

Após direcionar o feixe laser são utilizados dois espelhos para o conduzir até à mesa de trabalho. O primeiro espelho possui o mesmo sistema que o espelho superior do periscópio, permitindo a sua reflexão em direção à cabeça galvanométrica, ou posicioná-lo de maneira a conduzir o feixe para o sistema de lentes.

Inicialmente os espelhos selecionados para refletir o feixe laser eram espelhos de referência PF10-03-M01 da marca THORLABS®, com substrato de sílica e uma camada superficial de ouro numa das superfícies, a superfície refletora. Apesar dos espelhos terem as características exigidas para trabalhar com este tipo de laser, após alguns ensaios percebeu-se que um dos três espelhos estava danificado, neste caso o espelho que reflete diretamente para a cabeça galvanométrica. O espelho foi substituído por um igual, pensando-se que o problema fosse devido a algum defeito. No entanto o segundo espelho voltou a ser danificado. Na zona de incidência do laser apareceu uma mancha mais escura que indicava a deterioração do material. Na Fig. 21 são mostradas duas fotografias de cada uma das superfícies de um dos espelhos danificados.



Figura 21- a) Superfície refletora do espelho; b) superfície de sílica da base do espelho

A danificação deste espelho não era esperada, dado tratar-se do último espelho no percurso do feixe laser. Contudo, fenómenos de polarização do laser e a respetiva interação com a matéria para diferentes geometrias de incidência estão na base do sucedido. Na descrição da absorção de Fresnel descrita no capítulo 1, através das equações 6 e 7, e para uma incidência de  $45^\circ$  de radiação com comprimento de onda superior a  $0,5 \mu\text{m}$  a  $A_p > A_s$ , isto é, a absorção de radiação com polarização paralela ao plano de incidência é superior à radiação com polarização perpendicular ao plano de incidência. Este facto sugere que a radiação proveniente do laser pode estar a incidir com polarização perpendicular nos dois primeiros espelhos e com polarização paralela no último espelho, o que provocou a danificação. Através da Fig. 23 é possível verificar que para se observar tal configuração de incidência o laser tem de estar polarizado linearmente com orientação horizontal, o que foi confirmado no manual do equipamento.

Na sequência do sucedido optou-se por construir os nossos próprios espelhos. Procedeu-se à construção de novos espelhos de ouro mas tendo por substrato o cobre em vez de vidro. Como o cobre é melhor condutor térmico que o vidro espera-se que estes espelhos dissipem melhor o calor e não danifiquem a camada de ouro. Para isso foram cortados 7 discos de cobre com aproximadamente a mesma espessura que os espelhos de vidro e com igual diâmetro. Foram posteriormente polidos com lixas de  $15 \pm 1 \mu\text{m}$  e  $8,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e com pasta de diamante de  $3 \mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ . Após o polimento foi feito um douramento por eletrólise no Instituto de Telecomunicações (Fig. 22). As amostras são mergulhadas numa solução de cianeto de ouro durante 7 minutos. Após esse tempo o disco está todo coberto com uma camada de ouro porém é baça. Por essa razão temos de proceder a um polimento mais fino para não danificar a camada de ouro, o que foi feito com pasta de diamante de  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  durante cerca de 3 minutos.



a)



b)

Figura 22 – a) Fotografia do sistema de douramento por eletrólise; b) espelho final.

Além da colocação de um destes espelhos novos no local correspondente ao do espelho danificado foi também colocado um expansor antes da cabeça galvanométrica para prevenir danificar os espelhos que refletem o feixe laser dentro da própria cabeça galvanométrica. Este expansor é constituído por um par de lentes que aumenta o diâmetro do feixe laser e permite que a energia por unidade de área seja menor ao atingir os espelhos da cabeça galvanométrica. Na Fig. 23 está apresentado um esquema da montagem final para o processo de douramento a laser com utilização da cabeça galvanométrica.

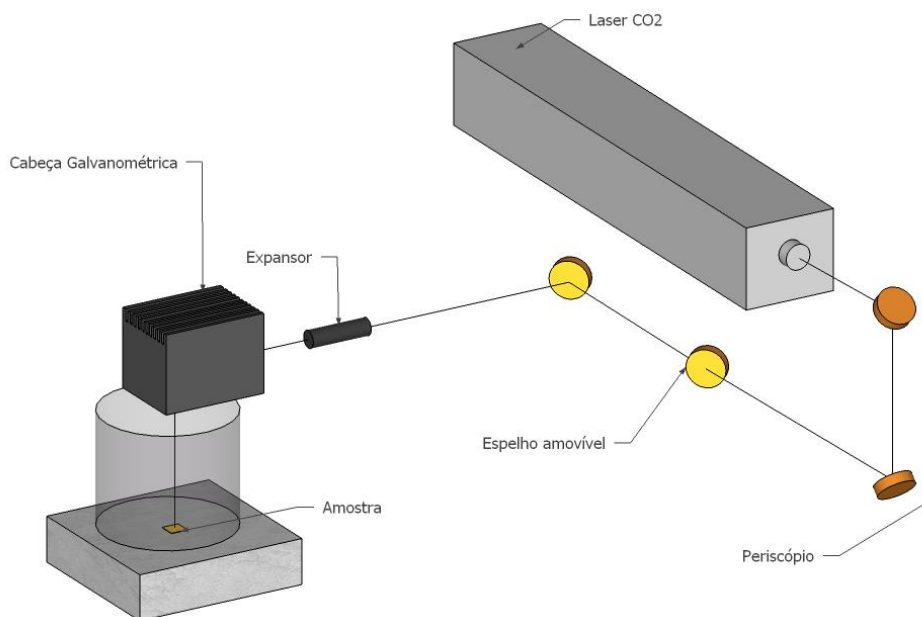


Figura 23 - Montagem experimental do sistema de tratamento a laser

## 4.2 Douramento a laser

Os ensaios realizados com o laser de CO<sub>2</sub> foram feitos à amostra tipo 1 (uma camada de tinta sem estar cozida), Fig. 24 a). Neste sistema a amostra está fixa sobre um suporte e será o feixe laser que deverá varrer toda a área da amostra. Por essa razão, foi necessário definir um padrão de varrimento do laser no programa de *software* da cabeça, Fig. 24 b). A velocidade de varrimento utilizada foi de 5000 mm s<sup>-1</sup>.

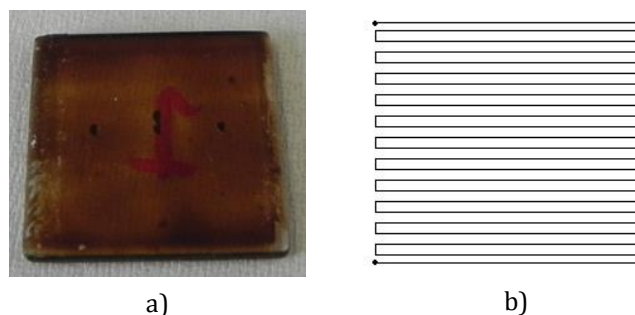


Figura 24- a) Amostra 1 com uma camada de tinta não cozida; b) padrão de varrimento do feixe laser.

Os primeiros ensaios tinham como objetivo principal estabelecer os limites das variáveis a estudar nesta fase: potência do laser e tempo de exposição do laser à potência máxima. Inicialmente, colocaram-se as amostras à distância focal da cabeça galvanométrica (15 cm). No entanto, pelo facto do laser estar muito focado tinha-se uma grande concentração de energia numa área pequena. Isto conduzia não só à decomposição da tinta mas também à alteração da superfície do vidro, criando defeitos superficiais. Nesta situação apenas douravam as áreas circundantes à passagem do laser. Na Fig. 25 observa-se um exemplo da passagem do laser numa amostra posicionada no foco, onde se pode observar que o laser remove a tinta e chega mesmo a gravar o padrão de movimento no vidro. Assim, para evitar este problema os ensaios seguintes foram realizados com as amostras fora de foco (17,5 cm).



Figura 25 - Fotografia das amostras posicionadas no foco da cabeça galvanométrica após a passagem do laser

Estes testes foram realizados partindo de uma potência inicial de 15 W e com uma taxa de aumento da potência de 1 W a cada 10 segundos. Nos primeiros testes demonstrou-se que as amostras começam a dourar para potências próximas dos 25 W. Tomando como referência esta potência testaram-se várias amostras com tempos de exposição de 2, 3 e 6 minutos. Como o melhor resultado, em termos de cor, rugosidade da superfície e reprodutibilidade ocorreu para uma duração de 6 minutos fixou-se este tempo e estudou-se o efeito da potência para 25 W, 30 W e 35 W. Na Fig. 26 são apresentadas as fotografias das amostras obtidas a 25 W e 35 W durante 6 minutos.



Figura 26 – Fotografias das amostras tratadas com 25 W (a) e 35 W (b) durante 6 minutos

Além destas condições, testaram-se também potências mais elevadas 65 W, 70 W e 80 W, durante 3 e 6 minutos. Das amostras que permaneceram inteiras escolheram-se quatro amostras que representam os melhores resultados e abrangem a área toda. Para poder comparar estas amostras com a amostra de referência foram feitos espectros de refletância, Fig. 27.

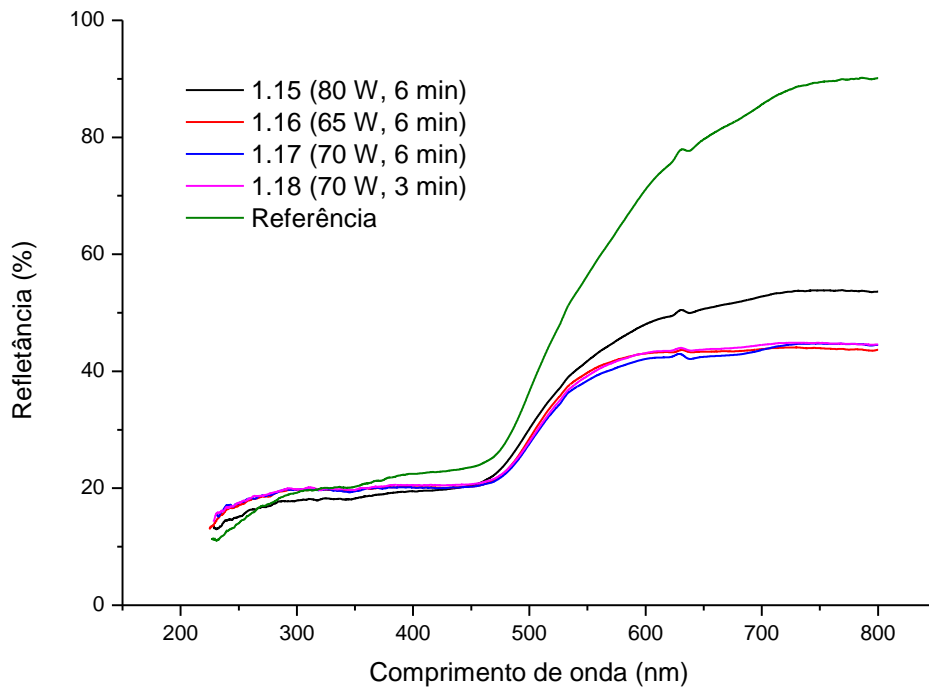


Figura 27 – Espectros de refletância das amostras tratadas a laser e da amostra de referência.

As medidas de refletância obtidas para vários comprimentos de onda da região visível podem ser usadas para encontrar as coordenadas de cor em diferentes sistemas. Estes baseiam-se em diferentes conceitos como os valores dos tristímulos X Y Z, coordenadas de cromaticidade x y e sistemas de espaço de cor, como o CIE  $L^*A^*B^*$ , CIE  $L^*U^*V^*$  e  $L^*C^*h$ . Muitos destes sistemas usam estas coordenadas para também definir a intensidade e o brilho.

Neste trabalho usou-se o espaço de cor RGB (red, green, blue) que é definido por três estímulos, o vermelho, o verde e o azul. A cada estímulo está associada uma função de sensibilidade, Fig. 28. [35]

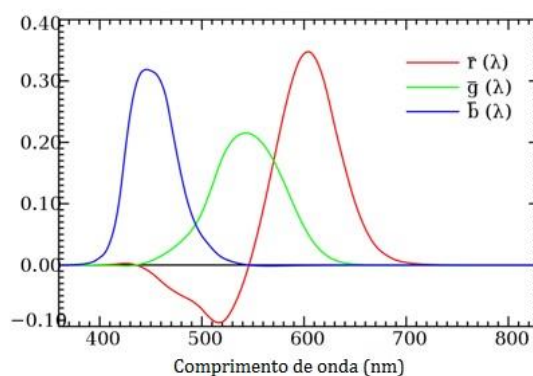


Figura 28 – Funções sensibilidade r, g e b. Adaptado de [36].

O valor dos estímulos R, G e B são dados por: [35]

$$R = \int_{480}^{780} I(\lambda)r(\lambda) d\lambda$$

$$G = \int_{480}^{780} I(\lambda)g(\lambda) d\lambda$$

$$B = \int_{480}^{780} I(\lambda)b(\lambda) d\lambda$$

A partir dos espectros de refletância foram calculadas as coordenadas de cor e comparadas com a amostra de referência proveniente da fábrica. A informação referente a estas 4 amostras está resumida na tabela 6.

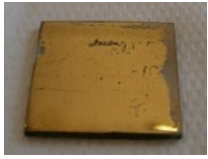




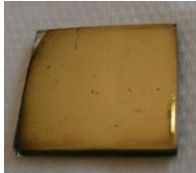

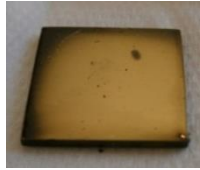

Amostra	Potência (W)	tempo (min)	Imagem	Cor	Referência
1.15	80	6		 R=195 G=167 B=120	 R=236 G=188 B=125
1.16	65	6		 R=184 G=163 B=119	
1.17	70	6		 R=182 G=160 B=119	
1.18	70	3		 R=184 G=162 B=121	

Tabela 6 – Resultados das amostras preparadas sob diferentes condições de douramento.



Dos espectros de refletância da Fig. 27, observa-se que a partir aproximadamente dos 400 nm existe uma clara divergência entre os valores de refletância da amostra de referência e das amostras tratadas a laser. Todas as amostras apresentam um aumento abrupto da refletância perto dos 480 nm, atingindo, contudo, valores máximos diferentes. Como a referência é mais brilhante seria de esperar que o valor de refletância máxima fosse o maior deste conjunto, o que de facto acontece. A amostra de referência atinge um máximo de 90%, enquanto que as amostras tratadas a laser atingem no máximo 54%, para a condição de 80 W, 6 minutos. Os resultados evidenciam um aumento da refletância com o aumento da potência do laser. As amostras tratadas com 65 e 70W têm comportamento muito semelhante e em termos de cor não são distinguíveis a olho nu, sendo contudo que a cor é mais escura que a original. Ainda que a amostra tratada com 80 W seja a que apresenta melhores resultados de refletância e cor mais próxima da amostra de referência optou-se por não utilizar este valor de potência, uma vez que nessas condições se observaram danos nos primeiros espelhos. Dado que as amostras tratadas a 65 e 70 W durante 6 minutos apresentavam um comportamento semelhante optou-se naturalmente pelo valor mais baixo de potência.

Para explicar a cor mais escura das amostras tratadas a laser foi levantada a hipótese de esta resultar do facto de estas condições de douramento não conduzirem ainda a um cozimento completo da tinta. Com efeito, observou-se que nas zonas laterais e nas camadas por debaixo da camada dourada, a tinta não estava ainda cozida. A Fig. 29 ilustra as zonas laterais ainda com tinta.

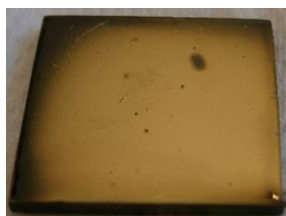


Figura 29 - Amostra após tratamento a laser com zona lateral ainda com alguma tinta não cozida.

Como é visível através das fotografias da Fig. 26 uma das grandes dificuldades no douramento das amostras com o laser é o facto destas partirem mesmo antes de começarem a dourar ou após o processo, Fig. 26 b). Este fenómeno resulta da reação do material a uma mudança rápida da temperatura que provoca uma expansão desigual na estrutura criando tensões no seu interior. Se estas tensões forem superiores à elasticidade do material este quebra. Os materiais cerâmicos e os vidros são particularmente suscetíveis a este processo, uma vez que não são bons condutores térmicos e são pouco elásticos. [37]

Não só as tensões do vidro comprometem a reprodutibilidade dos resultados conseguidos mas também as características das amostras provenientes da fábrica, nomeadamente a heterogeneidade da espessura que variava entre 0,9 mm e 2 mm. Amostras mais finas partiam com mais facilidade que amostras mais grossas nas mesmas condições. Outros fatores que comprometem a reprodutibilidade são a não uniformidade da camada de tinta e a presença de impurezas que dão origem a defeitos locais visíveis e indesejáveis devido à distinta interação do laser com a tinta, Fig. 30.

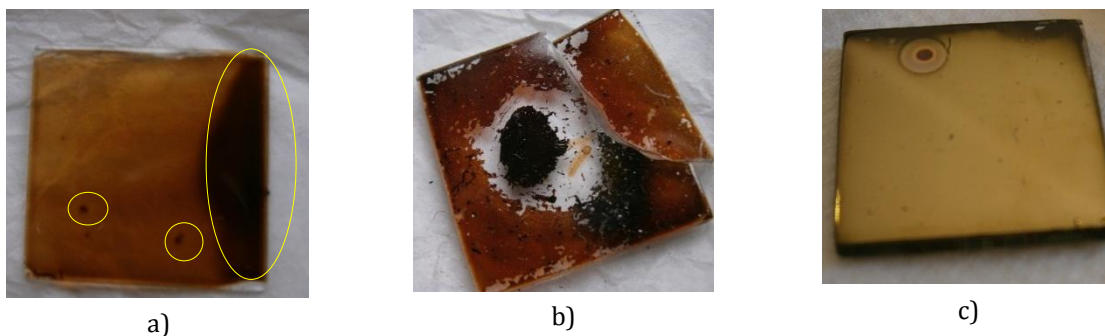


Figura 30 - Pormenores do efeito de impurezas e da camada de tinta não homogênea, antes (a) e após incidência do laser (b, c).



#### 4.2.1 Introdução de pré-aquecimento

O problema do choque térmico era sem dúvida um contratempo no avanço do estudo do douramento a laser, pelo que se testaram várias abordagens tendo-se optado por introduzir um pré-aquecimento. Este sistema consiste numa placa de aquecimento controlada por um controlador de temperatura e inserida num bloco refratário de modo a isolar termicamente o sistema, sendo a temperatura medida por um termopar (Fig. 31).

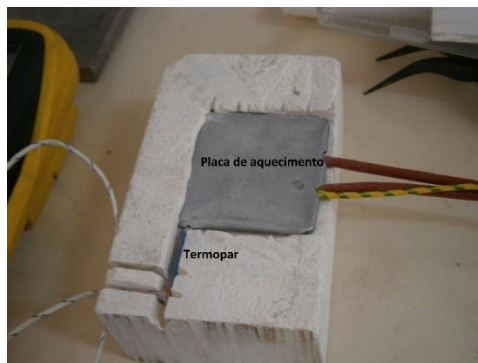


Figura 31 - Fotografia do sistema de pré-aquecimento.

Após o sistema de aquecimento ter sido colocado na montagem experimental, foi feito um conjunto de ensaios para encontrar as condições que minimizavam a fratura das amostras.

#### 4.2.2 Tempo de aquecimento

O efeito do tempo de aquecimento foi realizado sobre amostras sujeitas a uma potência de 65 W, um tempo de exposição ao laser de 6 minutos e uma temperatura de aquecimento de 200 °C. As amostras ficavam previamente sobre a placa de aquecimento durante 5, 3 e 2 minutos. Na Fig. 32 estão representados os espectros de refletância dessas amostras e da amostra tratada nas mesmas condições mas não sujeita a pré-aquecimento. As coordenadas de cor estão também apresentadas na tabela 7.

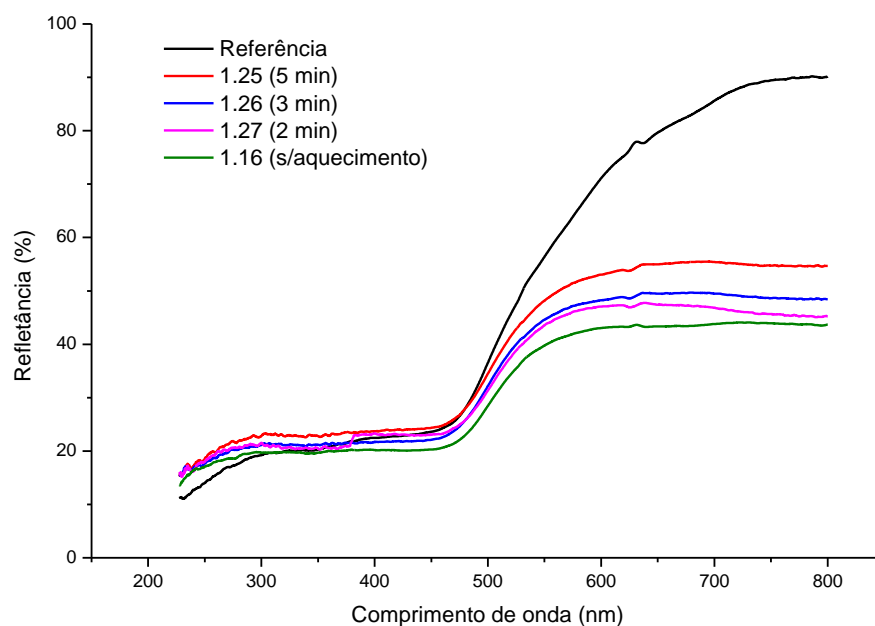


Figura 32 - Espectros de refletância das amostras sujeitas a diferentes tempos de exposição em comparação com uma amostra sem pré-aquecimento e com a amostra de referência






Amostra	P (W)	t (min)	T <sub>a</sub> (°C)	t <sub>a</sub> (min)	Cor	Referência
1.25	65	6	200	5	 R=203 G=177 B=130	  R=236 G=188 B=125
1.26	65	6	200	3	 R=194 G=172 B=124	
1.27	65	6	200	2	 R= 192 G= 171 B= 129	
1.16	65	6	--	--	 R=184 G=163 B=119	

Tabela 7 – Resultados das amostras preparadas sob diferentes tempos de exposição em comparação com uma amostra sem pré-aquecimento e com a amostra de referência

A partir destes dados é possível concluir que a utilização de aquecimento além de permitir que as amostras não quebrem, também provoca um aumento da refletância a partir dos 480 nm com o aumento do tempo de aquecimento. Comparativamente à amostra de referência, a amostra 1.25 aquecida durante 5 minutos apresenta o melhor resultado, atingindo um máximo de refletância de ~56%. Este valor é muito superior ao da amostra sem tratamento térmico prévio (44%). Esta melhoria resulta da decomposição da maioria de solventes orgânicos presentes na tinta, como se pode constatar da análise de TGA, onde se observa uma perda de 23% de massa, para temperaturas próximas de 236 °C. Com o pré-aquecimento das amostras aos 200 °C promove-se esta decomposição antes de incidir o

laser. Este pré-aquecimento também permite uma distribuição mais homogênea da tinta. Contudo, as coordenadas de cor ainda revelam uma diferença relativamente à amostra de referência. Em termos de adesão estas amostras ainda riscam facilmente tal como as anteriores e o próprio manuseamento provoca lascas na camada de ouro.

#### 4.2.3 Temperatura de aquecimento

Posteriormente estudou-se o efeito da temperatura de aquecimento. Para tal utilizaram-se amostras expostas ao laser nas mesmas condições dos ensaios anteriores, ou seja, 65 W de potência, 6 minutos de exposição, 5 minutos de pré-aquecimento e temperatura de aquecimento de 220 °C, 240 °C, 260 °C e 300 °C. Na Fig. 33 e na tabela 8 estão resumidas as condições de douramento e os resultados obtidos.

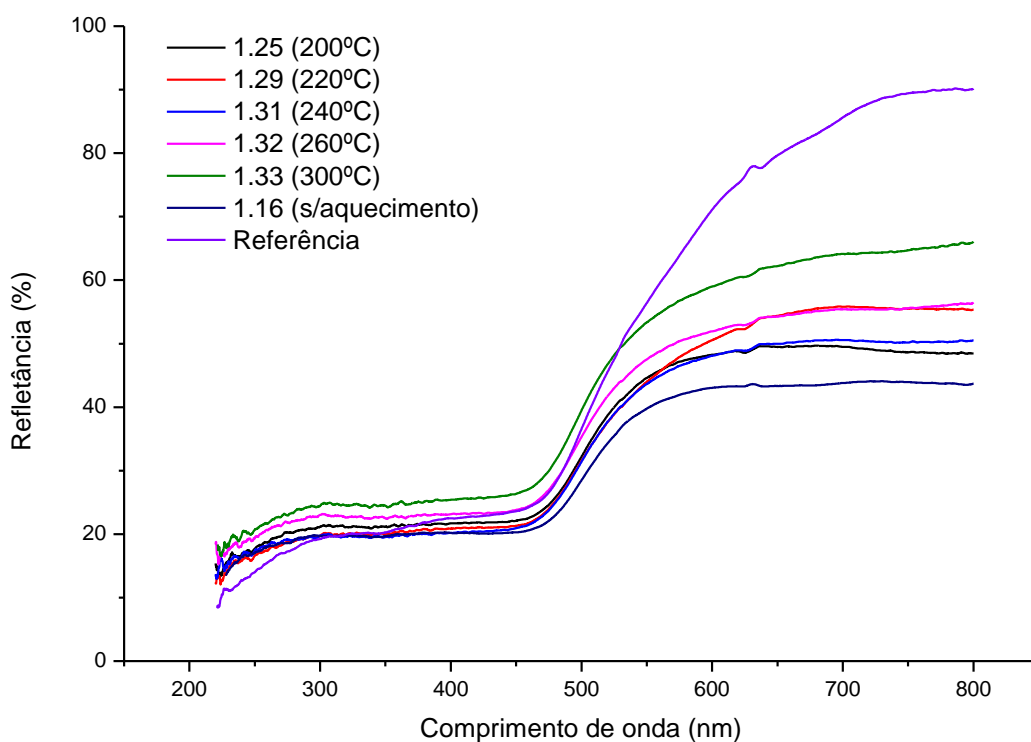


Figura 33 - Espectros de refletância das amostras tratadas com pré-aquecimento a 200°C, 220°C, 240°C, 260°C e 300°C e da amostra de referência.








Amostra	P (W)	t (min)	T <sub>a</sub> (°C)	t <sub>a</sub> (min)	Cor	Referência
1.25	65	6	200	5	 R=194 G=172 B=124	 R=236 G=188 B=125
1.29	65	6	220	5	 R=200 G=170 B=122	
1.31	65	6	240	5	 R=194 G=170 B=121	
1.32	65	6	260	5	 R=200 G=177 B=129	
1.33	65	6	300	5	 R=212 G=187 B=125	
1.16	65	6	--	--	 R=184 G=163 B=119	

Tabela 8 - Resultados das amostras sujeitas a diferentes temperaturas em comparação com uma amostra de referência.

A análise dos espectros de refletância revela que a amostra com pré-aquecimento à temperatura mais elevada (300°C) é a que mais se aproxima da amostra de referência (90%) atingindo um máximo de refletância de 66%. Novamente aqui a amostra sem pré-aquecimento mas com as mesmas condições de tratamento a laser aparece como a mais afastada do resultado desejado, provando novamente que a opção de utilizar um pré-aquecimento permite melhorar também o aspeto das amostras. Em termos de cor, observa-se que as amostras tratadas com laser continuam mais escuras, menos brilhantes e praticamente indistinguíveis entre elas, com exceção da amostra 1.33 pré aquecida à temperatura mais elevada (300 °C).

A presença de defeitos contínua também a ser um problema na medida em que a camada de tinta é muito heterogênea, originando defeitos na superfície e problemas de adesão. Para ultrapassar estas dificuldades, optou-se por fazer a pintura na Universidade de Aveiro, utilizando a mesma tinta da

fábrica, conseguindo-se uma maior homogeneidade e uma concentração de impurezas na superfície muito menor. Perante estes resultados, decidiu-se utilizar apenas amostras pintadas no laboratório.

#### 4.2.4 Varrimento sobre amostra móvel

Em todos os testes descritos anteriormente as amostras estavam fixas, sendo a cabeça galvanométrica responsável pelo varrimento do laser em duas direções perpendiculares entre si (horizontal e vertical). Nesta fase do trabalho optou-se por estudar também a possibilidade do varrimento do laser ser feito apenas numa direção sendo a amostra a mover-se na direção perpendicular. Para isso utilizou-se um suporte móvel motorizado que regula o movimento da peça. Efetuaram-se vários testes nas condições anteriormente otimizadas, nomeadamente com potência de laser de 65W e pré-aquecimento de 5 minutos a 300°C. Imediatamente após os primeiros ensaios conclui-se que a potência a usar não podia ser tão elevada pois as amostras partiam. Isto acontece porque nesta forma de varrimento o feixe laser permanece mais tempo na mesma zona da amostra e apesar de existir pré-aquecimento, as amostras não resistem ao choque térmico. Deste modo, testaram-se várias potências até verificar que não havia quebra, tendo-se encontrado o valor de aproximadamente 40 W. Utilizaram-se duas velocidades diferentes de 0,1 mm s<sup>-1</sup> e de 0,05 mm s<sup>-1</sup>. O tempo de exposição do laser nas amostras corresponde ao tempo que a amostra demora a percorrer o seu comprimento (2 centímetros), ou seja, 3 minutos e 20 segundos para uma velocidade de 0,1 mm s<sup>-1</sup> e 6 minutos e 40 segundos para uma velocidade de 0,05 mm s<sup>-1</sup>. Na Fig. 34 e na Tabela 9 são apresentados os espectros de refletância e as coordenadas de cor das melhores amostras.

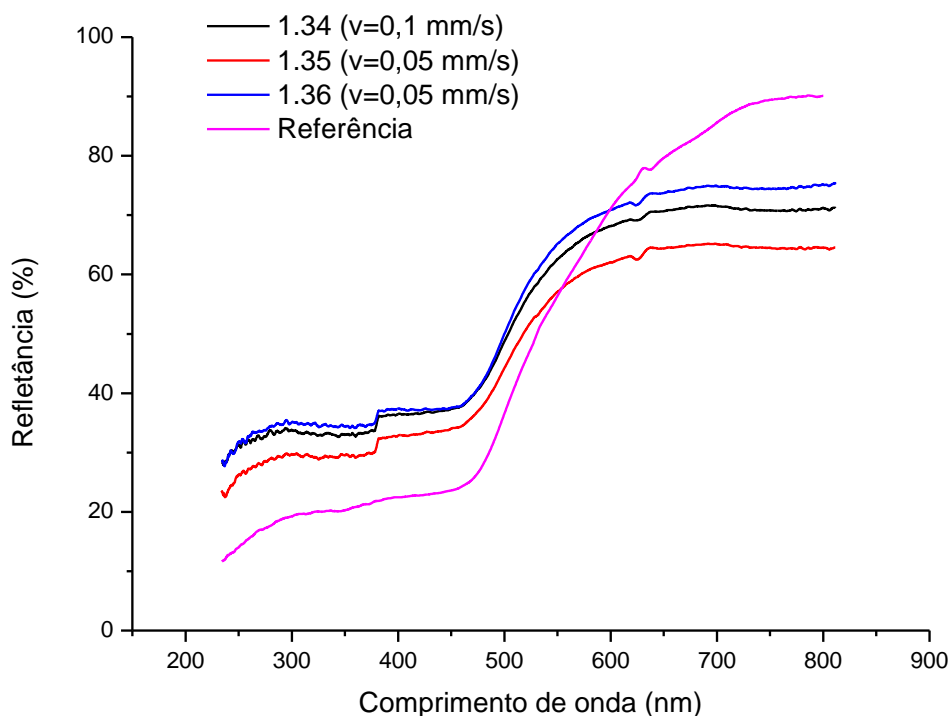


Figura 34 - Espectros de refletância das amostras tratadas a laser usando suporte móvel.





Amostra	P (W)	v (mm s <sup>-1</sup> )	T <sub>a</sub> (°C)	t <sub>a</sub> (min)	Cor	Referência
1.34	30	0,1	300	5	 R=225 G=201 B=160	 R=236 G=188 B=125
1.35	30	0,05	300	5	 R=216 G=193 B=153	
1.36	40	0,05	300	5	 R=229 G=205 B=160	

Tabela 9 - Resultados das amostras sujeitas a diferentes velocidade de deslocamento da amostra e da amostra de referência.

A análise de refletância das amostras revela que estas têm um comportamento diferente da amostra de referência e das amostras anteriores tratadas a laser na condição de amostra fixa. De facto, a Fig. 34 mostra que entre os 250 nm e os 450 nm as amostras refletem mais a radiação do que a amostra de referência e que as amostras estudadas anteriormente. Este aumento pode ser justificado pela menor rugosidade que estas amostras evidenciam e que resulta do movimento da amostra durante o tratamento a laser. Este comportamento está de acordo com o que foi referido no Capítulo 1 sobre a influência da rugosidade na absorção de um metal. Contudo, não existem diferenças significativas nas coordenadas de cor. Devido à quebra de algumas amostras com este tipo de varrimento, esta abordagem foi abandonada e o trabalho prosseguiu com o estudo do varrimento do feixe utilizando a cabeça galvanométrica.

#### 4.2.5 Tratamento a laser e forno

Após vários ensaios de otimização dos parâmetros de douramento a laser concluiu-se que o recurso exclusivo ao laser para tratamento da tinta de ouro não é suficiente para se obterem amostras comparáveis às tratadas pelo processo convencional. Os principais problemas a ultrapassar continuam a ser a diferença nas coordenadas de cor e a falta de adesão da tinta ao vidro cristal. A principal explicação para esta limitação deve-se ao facto da superfície aquecer muito mais que o interior. Deste modo, a superfície atinge rapidamente a temperatura de decomposição e de metalização da tinta enquanto que o interior permanece num estágio mais atrasado. Uma vez metalizada a superfície, ela passa a funcionar como espelho, refletindo a radiação incidente. A menor absorção de radiação faz baixar a temperatura da camada interior, impedindo a sua decomposição completa e a adesão da tinta ao vidro cristal. Esta observação é claramente visível nas fotografias da Fig. 35, onde se pode observar resíduos da tinta na camada inferior do substrato.

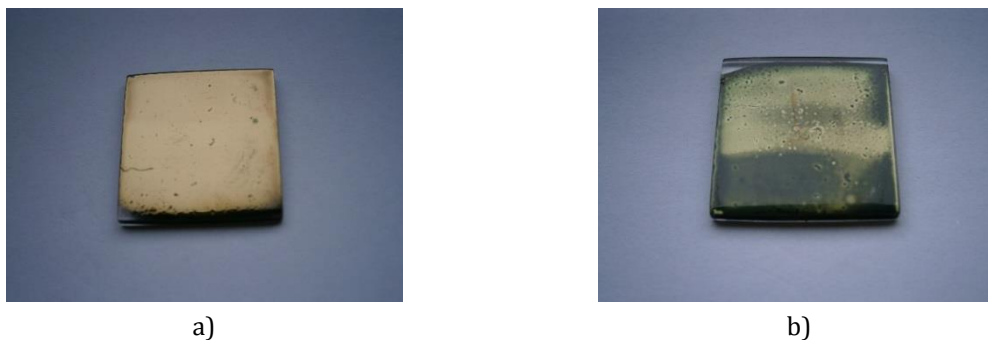


Figura 35 - Face da amostra onde o laser incide diretamente (a) e a face oposta (b) onde ainda é visível tinta não cozida.

A microscopia eletrónica de varrimento, SEM, permite confirmar que a qualidade da superfície das amostras tratadas a laser em condições otimizadas (65W, 6 minutos e pré-aquecimento a 300 °C durante 5 min) é superior à das amostras equivalentes obtidas pelo processo convencional, Fig. 36. Como se pode observar nestas imagens a amostra de fábrica apresenta um tamanho de grão significativamente superior (~50nm) à tratada com laser (~10nm). Além disso, é de notar o maior grau de compactação do filme tratado a laser. Estes resultados corroboram a maior refletividade da amostra tratada a laser na região de menores comprimentos de onda. No entanto, devido à existência de tinta não decomposta entre o substrato e a camada refletora, o comportamento inverte-se para os maiores comprimentos de onda.

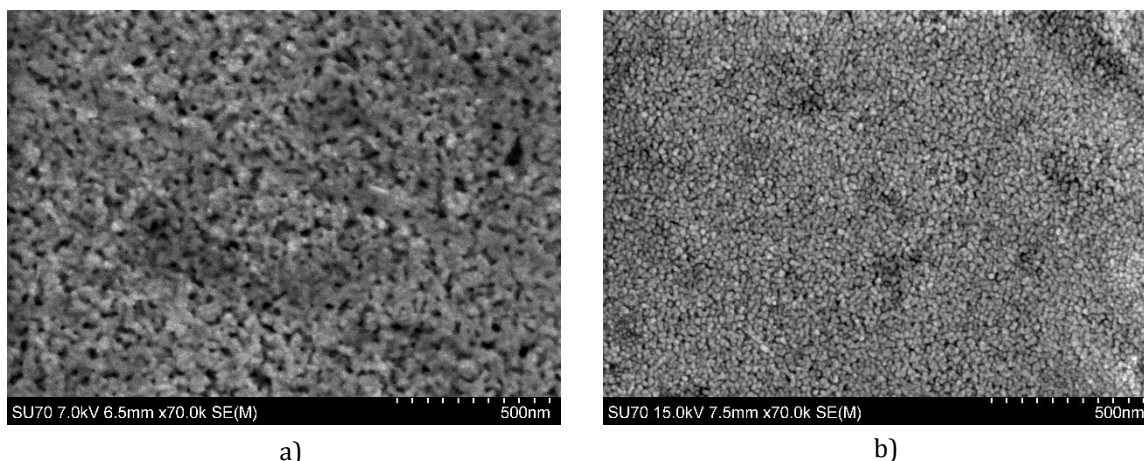


Figura 36 - Imagens de SEM da superfície de uma amostra 2 (vidro com uma camada de ouro) sujeita ao processo convencional (a) e de uma amostra tratada a laser (b).

Face a este problema, iniciou-se uma nova abordagem que assenta na complementaridade das técnicas de processamento a laser seguido de um tratamento em forno convencional. Com esta metodologia pretende-se aproximar a cor do padrão e melhorar a adesão ao vidro cristal. Com o tratamento inicial a laser pretende-se reduzir a temperatura de cozedura utilizada no processo convencional.

Nesta nova abordagem foram utilizadas amostras 1, com uma camada de tinta de ouro, tratadas termicamente a laser com potência de 65 W expostas durante 6 minutos e com pré-aquecimento de 5 minutos a 260°C. Para a etapa de cozedura convencional foi utilizado um forno com atmosfera de ar controlada (Termolab Portugal) do Departamento de Materiais e Cerâmica. As temperaturas foram selecionadas de acordo com os testes realizados previamente e que permitiram determinar a temperatura de metalização da tinta, a qual deverá corresponder à temperatura mínima a testar (360 °C) sendo a máxima inferior à temperatura utilizada na fábrica. Da análise de TGA, sabe-se que entre a temperatura de metalização e a temperatura máxima no forno ainda ocorrem reações de

perda de massa a  $\sim 444^\circ\text{C}$ . Tendo em consideração estes limites, foram estudadas as temperaturas de  $360^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , com taxas de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  e um patamar de 1 hora na temperatura máxima. Os espectros de refletância foram adquiridos antes (Fig. 37) e depois do tratamento no forno (Fig. 38). As condições de obtenção das amostras assim como as coordenadas de cor antes e depois do tratamento no forno e da amostra de referência estão resumidas na tabela 10.

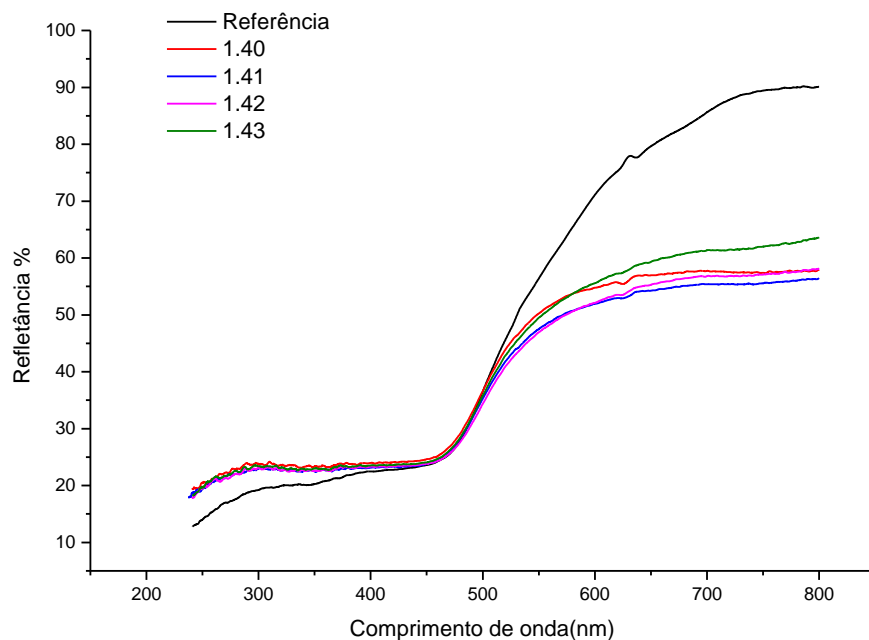


Figura 37 - Espectros de refletância de amostras tratadas a laser com 65 W durante 6 minutos e com pré-aquecimento de 5 minutos a  $260^\circ\text{C}$ .

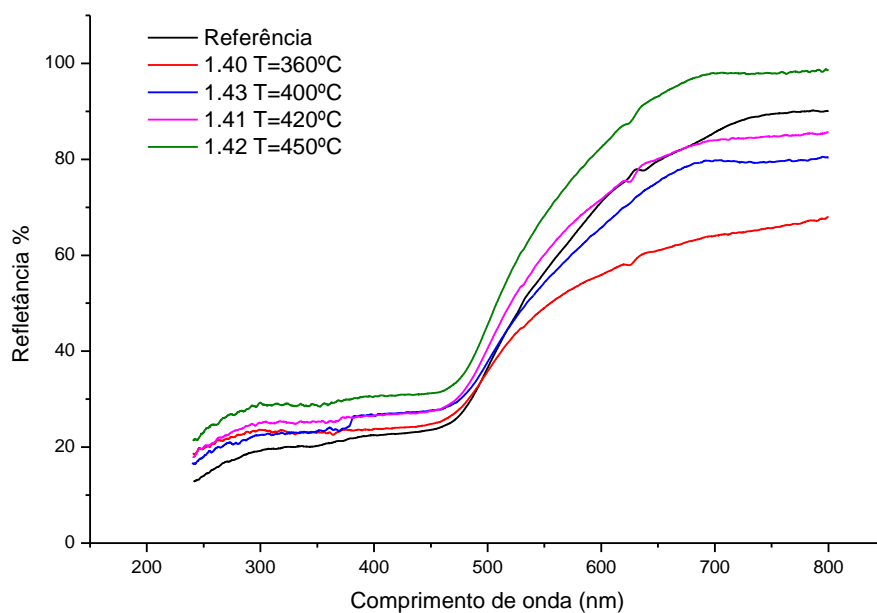


Figura 38 – Espectros de refletância das amostras tratadas no forno após tratamento a laser.












Amostra	Laser	Laser+Forno	Referência
1.42 (Forno T=450°C)	 R=202 G=176 B=129	 R=252 G=206 B=143	  R=236 G=188 B=125
1.41 (Forno T=420°C)	 R=200 G=177 B=129	 R=236 G=195 B=135	
1.43 (Forno T=400°C)	 R=211 G=183 B=134	 R=228 G=186 B=137	
1.40 (Forno T=360° C)	 R=208 G=185 B=136	 R=209 G=179 B=131	

Tabela 10 – Coordenadas de cor das amostras antes e depois do tratamento com o forno e da amostra de referência.

As amostras sujeitas apenas ao tratamento térmico com o laser apresentam espectros muito semelhantes entre si, o que seria de esperar, uma vez que foram todas obtidas nas mesmas condições. As refletâncias máximas variam entre 58% e 63%. O tratamento em forno conduz a uma melhoria considerável do aspeto das amostras, sendo o pior resultado (68%) obtido na amostra tratada à temperatura mais baixa, 360 °C. Aumentando a temperatura para 400 °C e 420°C atingem-se máximos de refletância de 81% e 86% respetivamente, sendo o máximo da amostra de referência de 90%. Um resultado surpreendente deste conjunto de amostras é o obtido na amostra 1.42 correspondente à temperatura de 450°C que atinge uma refletância de 99%. É ainda de salientar que esta amostra exhibe uma refletância superior à amostra de referência em toda a gama de comprimentos de onda.

Os espectros de refletância mostram ainda que na região de maiores comprimentos de onda, a partir de 550 nm, as amostras tratadas a laser e a amostra de referência começam a distinguir-se. Quantitativamente esta observação reflete-se nas coordenadas de cor apresentadas na tabela 10. De facto, nas amostras tratadas exclusivamente a laser, tanto neste estudo como nos anteriores, as coordenadas do verde (G) e do azul (B) são relativamente próximas dessas mesmas coordenadas na amostra de referência, enquanto que a coordenada do vermelho (R) se encontra mais afastada do valor da referência.

Depois do tratamento no forno e à medida que se aumenta a temperatura máxima, observa-se que a coordenada do vermelho (R) se aproxima do valor da amostra de referência. Em termos de coordenadas de cor este conjunto de amostras é sem dúvida o melhor pois é aquele que apresenta amostras com coordenadas já muito próximas da desejada.

Uma abordagem semelhante foi explorada por D. Tonneau *et.al* [30] para produzir pistas de ouro sobre substratos cerâmicos, particularmente alumina. Estes autores recorrem a um tratamento térmico em forno convencional, após tratamento a laser, para conseguir perfis de pistas mais estreitas e melhor definidas. Os melhores resultados foram também obtidos a 450 °C, que está na região de temperaturas requeridas para a formação e organização do filme metálico [16].

# Conclusões

Um dos objetivos principais deste trabalho foi alcançado, tendo-se construído com sucesso um sistema de douramento com laser de CO<sub>2</sub>. Este sistema foi desenhado de modo a permitir duas abordagens: i) varrimento do feixe laser com amostra fixa, recorrendo a uma cabeça galvanométrica; ii) movimento da amostra com laser fixo recorrendo a mesa motorizada.

Outro objetivo deste trabalho era estudar as potencialidades desta tecnologia no douramento de peças de vidro cristal, na expectativa de poder substituir o processo convencional em forno contínuo por um tratamento localizado com laser. Esta tecnologia visa reduzir o número de peças rejeitadas em consequência da etapa de douramento, os custos energéticos e o tempo do processo de douramento. Para isso foram estudadas várias abordagens: i) tratamento a laser sem pré-aquecimento; ii) tratamento a laser com pré-aquecimento; iii) tratamento a laser com pré-aquecimento seguido de tratamento no forno. Dependendo da abordagem estudaram-se os seguintes parâmetros: i) potência de laser; ii) tempo de exposição ao laser; iii) temperatura de pré-aquecimento; iv) tempo de pré-aquecimento; v) temperatura de forno.

Dos estudos efetuados foi possível concluir que:

- O pré-aquecimento das amostras revelou-se ser um fator determinante no sucesso do douramento, pois permitiu eliminar a quebra dos substratos devido ao efeito de choque térmico.
- As condições otimizadas de douramento correspondem a uma potência de laser de 65 W, 6 minutos de exposição ao laser e uma temperatura de pré-aquecimento do substrato de vidro cristal de 300 °C durante 5 minutos.

Nestas condições produziram-se amostras com no máximo uma refletância de 63% e com coordenadas (R=228, G=186, B=137) mas não foi possível ultrapassar os problemas de adesão do filme ao substrato de vidro cristal e ajustar a cor na região do vermelho.

A resolução deste problema foi conseguida com recurso à complementaridade das técnicas de tratamento a laser e forno. Com esta nova abordagem e fazendo um tratamento em forno aos 450 °C durante uma hora conseguiu-se refletâncias superiores à amostra de referência (99%), aproximar a cor final à amostra padrão e ainda ultrapassar o problema da fraca adesão.

Não obstante a melhor abordagem incluir uma solução híbrida (laser + forno), é de salientar que a temperatura requerida no forno é significativamente inferior à praticada no tratamento convencional (próxima do amolecimento do vidro), o que minimiza o custo energético e a probabilidade de desenvolvimento de defeitos.

Como trabalho futuro seria importante explorar

- a técnica de varrimento do feixe laser em linha.
- a técnica desenvolvida para outro tipo de tintas, de modo a evitar a solução híbrida.
- o efeito de aditivos de fluxo na tinta para promoção da adesão, de modo a evitar a solução híbrida.
- a técnica para fazer douramentos com padrão.

O processo de transferência desta tecnologia para a fábrica constitui sem dúvida o maior desafio do trabalho futuro. A forma e a geometria complexas da garrafa exigem que as condições otimizadas neste estudo sejam reavaliadas e adaptadas à situação real.

# Referências

- [1] Bergström, D.; Kaplan, A.F.H.. "*Mathematical modelling of laser absorption mechanisms in metals: A review*", Proceedings of M4PL16, The 16th Meeting on Mathematical Modelling of Materials Processing with Lasers, 20-24 January, 2003, Igls, Austria.
- [2] Brown, M. S.; Arnold, B. C.. "*Laser Precision Microfabrication*", Springer Series in Materials Science Volume 135, 2010, pp 91-120.
- [3] W.M. Steen, "*Laser Material Processing*", 4th edition. Springer, Londres, 2010. ISBN 978-1-84996-061-8
- [4] Born M., Wolf E., "*Principles of Optics*", Pergamon Press, Oxford, 1986
- [5] Hopkins, P. "*Influence of inter- and intraband transitions to electron temperature decay in noble metals after Short-pulsed laser heating*". Journal of Heat Transfer, Vol. 132, pág. 122402-1 a 122402-6. Dezembro 2010.
- [6] Quimby, R.S.; Bass, M.; Liou, L.. "*Calorimetric Measurement of Temperature Dependent Absorption in Copper*". Laser Induced Damage in optical Materials:1981.
- [7] Chambers, R. "*Anomalous skin effect in metals*". *Nature* 165, pág. 239 – 240. 11 de Fevereiro 1950); doi:10.1038/165239b0.
- [8] Matsuyama, H., Sakamoto H., Shibata K., "*Study on the relationship between laser beam polarization and absorptivity*", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A, 559, 1993. ISSN: 0387-5008.
- [9] Arzuov M. I., Barchukov A. I., Bunkin F. V., Kirichenko N. A., Konov V. I., Luk'yanchuk B. S., *Kvant. Elektron.*, 6, p466, 1979.
- [10] Duley W. W., Semple D., Morency J., Gravel M., "*Coupling coefficient for cw CO2 laser radiation on stainless steel*", *Opt. Laser Technol.*, 11, p313, 1979.
- [11] Cotton, F.; Wilkinson, G.. "*Química Inorgânica*". 1ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978. ISBN 85216-0265-0.
- [12] Omae, Iwao. "*Applications of Organometallic Compounds*". Wiley, 1998. ISBN 0-471-97604-0.
- [13] Johnson Matthey Public limited Company, London. *Precious metal composition*. Bishop, Peter. GB, Int. Cl. C07C 17/06. US 6013798. 11 Janeiro 2000.
- [14] Engelhard Industries, Inc., Newark. *Gold decorating compositions containing gold primary mercaptides*. Fitch, Howard. US, Int. Cl. 106-1, US 2994614. 1 Agosto 1961
- [15] Deram, V., Turrell, S., Darque-Ceretti, E., Aucouturier, M. "*Study of "liquid gold" coatings: thermal decomposition and formation of metallic thin films*". *Thin Solid Films* 515, pág. 254-259. 2006
- [16] Darque-Ceretti, E., Deram, V., Aucouturier, M. "*Organometallic based gold decoration, formation and durability*". *Surface Engineering*, vol. 24, nº 2, pág. 103-109. 2008
- [17] Shelby, J. E.. "*Introduction to Glass Science and Technology*". Reino Unido: Royal Society of Chemistry 2ª edição, 2005. ISBN: 0-85404-639-9.
- [18] Zarzycki, J.. "*Glasses and the vitreous state*". Nova Iorque: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1982. ISBN: 0 521 35582 6.
- [19] Giacomini, Eliana. "*Material o vidro*". Faculdade de engenharia da Universidade do Porto, Secção de construções civis, X Mestrado em construções de edifícios, Tecnologia de fachadas.
- [20] <http://www.vistaalegreatlantis.com> [Acedido a 27 de Setembro de 2013]
- [21] Hench, L., J. Wilson (editores), "*An introduction to bioceramics*". Singapore: World Scientific Publishing, 1993. ISBN 981-02-1400-6.

- [22] Hollas, J.. "Modern Spectroscopy". Inglaterra: John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0 470 84416 7.
- [23] Robinet, L.; Bouquillon, A.; Hartwig, J.. "*Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses*". Journal of Raman Spectroscopy. 2008.
- [24] Vilma Buršíková, Pavel Šťáhel, Zdeněk Navrátil, Jiří Buršík, Jan Janča. "*Surface energy evaluation of plasma treated materials by contact angle measurement*"
- [25] Tadmor, R.. "*Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles*". Langmuir 2004, 20, 7659-7664.
- [26] Solé, J., Bausá, L., Jaque, D.. "An Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids". England: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0 470 86885 6.
- [27] <http://www.newport.com/Tutorial-Optical-Power-Measurement/139634/1033/content.aspx>. Acedido a 6 de novembro de 2013
- [28] Coats, A.; Redfern, J. "Thermogravimetric Analysis: A Review". Analyst, Vol. **88**: 906–924. (1963).
- [29] Hatakeyama, T.; Quinn, F.. "*Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*". 1999, Second Edition. ISBN: 978-0-471-98362-0.
- [30] Tonneau, D.; Bouree, J.; Correia, A.; Roche, G.; Pelous, G.; Verdeyme, S. "Laser direct writing of gold tracks from decomposition of organometallic screen ink" Journal of Applied Physics 78, 5139 (1995)
- [31] Schroder, D. K. "*Semiconductor Material and Device Characterization*". Jonh Wiley and Sons, 2006.
- [32] Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J.; Muilenberg, G. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy – A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy". Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [33] Paints and varnishes – Cross-cut test (ISO 2409:2007). English version of DIN EN ISO 2409:2007-08
- [34] <http://www.thorlabs.com/index.cfm>. Acedido a 6 de Outubro de 2013.
- [35] Fortner, B.; Meyer, T. "*Number by colors: A Guide to Using Color and Understand Technical*". Data, (Springer – Verlag, USA), 1996.
- [36] [http://en.wikipedia.org/wiki/CIE\\_1931\\_color\\_space#CIE\\_RGB\\_color\\_space](http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space#CIE_RGB_color_space). [Acedido em 18 de Outubro de 2013]
- [37] Lue, T. J.; Fleck, N. A.. "*The Thermal Shock Resistance of Solids*". Acta Materialia 46 (13): 4755–4768. (1998)